



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

ESTUDIO DE LA EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO ENERGÉTICO DE UN POLIPROPILENO TRAS SUCESIVOS CICLOS DE RECICLADO MECÁNICO

AUTOR: ENRIC GIMENO I GALLEGO

TUTOR: MARIA TERESA MONTAÑÉS SANJUAN

Curso Académico: 2017-18

RESUMEN

La entrada en vigor de la legislación relativa a la economía circular obliga a pensar en llevar a cabo el aprovechamiento de cualquier posible recurso. Los plásticos termoplásticos se pueden reciclar de forma mecánica, pero con el tiempo pierden propiedades, con lo cual no se pueden reciclar indefinidamente de este modo.

En este trabajo la propuesta que se plantea es analizar la viabilidad de efectuar una valorización energética de un plástico termoplástico, concretamente un polipropileno, cuando ya no es posible su reciclado mecánico. Esta propuesta se plantea como alternativa a su disposición en vertedero controlado.

Para ello, se ha sometido el polipropileno a distintos ciclos de reciclado mecánico y se han determinado experimentalmente las siguientes variables: poder calorífico, contenido en volátiles, contenido en cenizas y pérdida de masa. A continuación, se ha analizado las posibles modificaciones de los valores de estos parámetros y cómo afecta ello a su posible valorización energética.

Se ha encontrado que el poder calorífico del polipropileno solo disminuye un 10% tras cinco ciclos de reciclado, por lo que su valor continua siendo muy elevado y, por lo tanto, resulta interesante llevar a cabo una incineración con recuperación energética. Además, se ha observado que el contenido en cenizas y volátiles no se modifica tras cinco ciclos de reciclado, siendo el primero muy bajo (<0,55%) y el segundo muy alto (99,5%). Esto hace que también resulte interesante la valoración energética del material mediante pirólisis.

Palabras Clave: polipropileno, poder calorífico, valorización energética, residuos plásticos.

RESUM

L'entrada en vigor de la legislació relativa a l'economia circular obliga a pensar en dur a terme l'aprofitament de qualsevol recurs possible. Els plàstics termoplàstics es poden reciclar de forma mecànica, però amb el pas del temps perden propietats, de manera que no es poden reciclar indefinidament d'aquest mode.

En aquest treball la proposta que es planteja es analitzar la viabilitat d'efectuar una valorització energètica d'un plàstic termoplàstic, concretament un polipropilè, quan ja no és possible el seu reciclatge mecànic. Aquesta proposta es planteja com alternativa a la seua disposició en abocadors controlats.

D'aquesta manera, s'ha sotmès el polipropilè a diversos cicles de reciclatge mecànic i s'han determinat experimentalment les següents variables: poder calorífic, contingut en volàtils, contingut en cendres y pèrdua de massa. A continuació, s'han analitzat les possibles modificacions de valors en aquests paràmetres i de quina manera afecta a la seua possible valorització energètica.

S'ha trobat que el poder calorífic del polipropilè sols disminueix un 10% després de cinc cicles de reciclatge, pel que seu valor continua sent molt elevat i, per tant, resulta interessant dur a terme una incineració amb recuperació energètica. A més, s'ha observat que el contingut en cendres i volàtils no es modifica després de cinc cicles de reciclatge, sent el primer molt baix (<0,55%) i el segon molt alt (99,5%). Açò fa que també siga interessant la valorització energètica del material mitjançant piròlisi.

Paraules Clau: polipropilè, poder calorífic, valorització energètica, residus plàstics.

ABSTRACT

The entry into force of the legislation on to the circular economy obliges us to think about the use of any possible resource. Thermoplastic plastics can be recycled mechanically, but over time they lose properties, so they cannot be recycled indefinitely in this way.

In this work, the proposed is to analyze the feasibility of carrying out an energy recovery of a thermoplastic plastic, specifically a polypropylene, when its mechanical recycling is no longer possible. This proposal is proposed as an alternative to its disposal in controlled landfills.

In this way, polypropylene has been subjected to various mechanical recycling cycles and the following variables have been experimentally determined: calorific power, volatile content, ash content and mass loss. Next, we analyzed the possible modifications of the values of these parameters and how it affects their possible energy recovery.

It has been found that the calorific power of polypropylene only decreases 10% after five cycles of recycling, so its value is still very high and, therefore, it is interesting to carry out an incineration with energy recovery. In addition, it has been observed that the ash and volatile content is not modified after five cycles of recycling, being the former very low (<0,55%) and the latter very high (99,5%). This also makes interesting the energy recovery of the material through pyrolysis.

Keywords: polypropylene, calorific power, energy recovery, plastic waste.

DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG

- MEMORIA DESCRIPTIVA
- PRESUPUESTO

DOCUMENTO I: MEMORIA DESCRIPTIVA

1-MOTIVACIÓN Y OBJETIVO DEL TRABAJO.....	10
2-INTRODUCCIÓN	13
2.1- EL PLÁSTICO Y SU CLASIFICACIÓN	13
2.2- EL IMPACTO AMBIENTAL DE LOS PLÁSTICOS	15
2.3- ECONOMÍA CIRCULAR	17
2.4- BARRERAS TECNOLÓGICAS, POLÍTICAS Y SOCIALES DE LA ECONOMÍA CIRCULAR PODER CALORÍFICO	19
2.5- EL CAMINO NORMATICO DE LA UNIÓN EUROPEA SOBRE LOS RESIDUOS PLÁSTICOS CALORIMETRÍA	22
2.6- LA GESTIÓN DE PLÁSTICOS EN ESPAÑA Y SU POSICIÓN RESPECTO A EUROPA	24
2.7- VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE LOS PLÁSTICOS.....	26
2.8- PODER CALORÍFICO	30
2.9- CALORIMETRÍA	31
3- EL POLIPROPILENO (PP).....	32
3.1- ESTRUCTURA MOLECULAR.....	32
3.2- PROPIEDADES FÍSICAS DEL PP	33
3.3- LA UTILIZACIÓN DEL PP EN EL MUNDO INDUSTRIAL	34
4- DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	37
4.1- EQUIPOS E INSTRUMENTACIÓN	37
4.1.1- BOMBA CALORIMÉTRICA.....	37
4.1.2- VASO DEL CALORÍMETRO	37
4.1.3- AGITADOR ELECTROMAGNÉTICO	38
4.1.4- SENSOR DE TEMPERATURA Y EQUIPO DE MEDIDA	39
4.1.5- FUENTE DE ALIMENTACIÓN	40
4.1.6- ELEMENTOS PARA PRENSAR	41
4.1.7- BALANZA ANALÍTICA	41
4.1.8- BALA DE OXÍGENO Y MANORREDUCTOR.....	42
4.1.9- CAMPANA DE EXTRACCIÓN DE HUMOS	42
4.1.10- HORNO DE MUFLA	43
4.1.11- ESTUFA DE SECADO	44
4.2- MATERIALES	45
4.2.1- HILO DE IGNICIÓN	45
4.2.2- PLÁSTICOS UTILIZADOS: POLIPROPILENO	45

4.3- REACTIVOS PARA EL ENSAYO DEL PODER CALORÍFICO	46
4.3.1- ÁCIDO BENZOICO	46
4.3.2- NAFTALENO	47
4.3.3- OXÍGENO	47
4.4- METODOLOGÍA DE TRABAJO	48
4.4.1- OBTENCIÓN DEL MATERIAL RECICLADO	48
4.4.2- DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO	48
4.4.3- DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN HUMEDAD, CENIZAS Y VOLÁTILES	49
5-RESULTADOS Y DISCUSIONES	51
5.1- CALIBRACIÓN DE LA BOMBA CALORIMÉTRICA	51
5.2- CALIBRACIÓN DEL PODER CALORÍFICO DEL NAFTALENO	57
5.3- DETERMINACIÓN DE LA PÉRDIDA DE MASA DEL POLIPROPILENO TRAS LOS CICLOS DE RECICLADO.....	60
5.4- DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO POLIPROPILENO TRAS LOS CICLOS DE RECICLADO.....	61
5.5- DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN HUMEDAD, VOLÁTILES Y CENIZAS DEL POLIPROPILENO TRAS LOS CICLOS DE RECICLADO	71
5.6- ANÁLISIS DE LA EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO ENERGÉTICO DEL POLIPROPILENO TRAS LOS CICLOS DE RECICLADO.....	74
6-CONCLUSIONES	78
7- BIBLIOGRAFÍA.....	80
DOCUMENTO II: PRESUPUESTO	
1- PRESUPUESTOS PARCIALES	85
1.1-REACTIVOS Y MUESTRAS	85
1.2-MATERIALES	85
1.3- EQUIPO AUXILIAR.....	86
1.4- MANO DE OBRA	86
2- PRESUPUESTO TOTAL.....	87

DOCUMENTO I

MEMORIA DESCRIPTIVA

ÍNDICE

1-MOTIVACIÓN Y OBJETIVO DEL TRABAJO.....	10
2-INTRODUCCIÓN	13
2.1- EL PLÁSTICO Y SU CLASIFICACIÓN	13
2.2- EL IMPACTO AMBIENTAL DE LOS PLÁSTICOS	15
2.3- ECONOMÍA CIRCULAR	17
2.4- BARRERAS TECNOLÓGICAS, POLÍTICAS Y SOCIALES DE LA ECONOMÍA CIRCULAR PODER CALORÍFICO	19
2.5- EL CAMINO NORMATICO DE LA UNIÓN EUROPEA SOBRE LOS RESIDUOS PLÁSTICOS CALORIMETRÍA	22
2.6- LA GESTIÓN DE PLÁSTICOS EN ESPAÑA Y SU POSICIÓN RESPECTO A EUROPA	24
2.7- VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE LOS PLÁSTICOS.....	26
2.8- PODER CALORÍFICO	30
2.9- CALORIMETRÍA	31
3- EL POLIPROPILENO (PP).....	32
3.1- ESTRUCTURA MOLECULAR.....	32
3.2- PROPIEDADES FÍSICAS DEL PP	33
3.3- LA UTILIZACIÓN DEL PP EN EL MUNDO INDUSTRIAL	34
4- DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	37
4.1- EQUIPOS E INSTRUMENTACIÓN	37
4.1.1- BOMBA CALORIMÉTRICA.....	37
4.1.2- VASO DEL CALORÍMETRO	37
4.1.3- AGITADOR ELECTROMAGNÉTICO	38
4.1.4- SENSOR DE TEMPERATURA Y EQUIPO DE MEDIDA	39
4.1.5- FUENTE DE ALIMENTACIÓN	40
4.1.6- ELEMENTOS PARA PRENSAR	41
4.1.7- BALANZA ANALÍTICA	41
4.1.8- BALA DE OXÍGENO Y MANORREDUCTOR.....	42
4.1.9- CAMPANA DE EXTRACCIÓN DE HUMOS	42
4.1.10- HORNO DE MUFLA	43
4.1.11- ESTUFA DE SECADO	44
4.2- MATERIALES	45
4.2.1- HILO DE IGNICIÓN	45
4.2.2- PLÁSTICOS UTILIZADOS: POLIPROPILENO	45
4.3- REACTIVOS PARA EL ENSAYO DEL PODER CALORÍFICO.....	46
4.3.1- ÁCIDO BENZOICO	46
4.3.2- NAFTALENO	47
4.3.3- OXÍGENO	47
4.4- METODOLOGÍA DE TRABAJO	48
4.4.1- OBTENCIÓN DEL MATERIAL RECICLADO	48
4.4.2- DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO	48
4.4.3- DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN HUMEDAD, CENIZAS Y VOLÁTILES.....	49
5-RESULTADOS Y DISCUSIONES	51

5.1- CALIBRACIÓN DE LA BOMBA CALORIMÉTRICA	51
5.2- CALIBRACIÓN DEL PODER CALORÍFICO DEL NAFTALENO	57
5.3- DETERMINACIÓN DE LA PÉRDIDA DE MASA DEL POLIPROPILENO TRAS LOS CICLOS DE RECICLADO.....	60
5.4- DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO POLIPROPILENO TRAS LOS CICLOS DE RECICLADO.....	61
5.5- DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN HUMEDAD, VOLÁTILES Y CENIZAS DEL POLIPROPILENO TRAS LOS CICLOS DE RECICLADO	71
5.6- ANÁLISIS DE LA EVOLUCIÓN DEL CONTENIDO ENERGÉTICO DEL POLIPROPILENO TRAS LOS CICLOS DE RECICLADO.....	74
6-CONCLUSIONES	78
7- BIBLIOGRAFÍA.....	80

1-MOTIVACIÓN Y OBJETIVO DEL TRABAJO

Durante las últimas décadas la producción de materiales plásticos ha aumentado considerablemente hasta el punto de ser uno de los materiales más utilizados en muchas aplicaciones industriales, desde el sector alimenticio hasta el sector de la automoción, por ejemplo. A su vez, estos materiales, una vez han cumplido su fin principal, se dejan de utilizar de manera que se provocan acumulaciones de estos residuos, ya sea en vertederos controlados o en cualquier otro lugar donde repercuten negativamente en el medio ambiente en todos los aspectos.

Desde la Unión Europea, con el fin de asegurar un desarrollo sostenible de las siguientes generaciones, se pretende utilizar al máximo cualquier tipo de elemento que puede tener más de una utilidad, dando lugar a un modelo que se denomina *economía circular*. Este modelo está siendo impulsado con Directivas a lo largo de los últimos años, como la Directiva (UE) 2015/1127 de la Comisión que modifica la Directiva 2008/98/CE sobre los residuos o como la Directiva 2018/852 del Parlamento Europeo y del Consejo que modifica la Directiva 94/62/CE relativa a los envases y residuos de envases.

La economía circular, como ya se ha dicho con anterioridad, pretende utilizar al máximo los materiales disponibles y fabricados. Para ello, en primer lugar se debe conseguir que en cualquier producto sea posible su reutilización o su reciclaje. Una vez llevado a cabo un número determinado de ciclos de reutilización/reciclaje se debe explotar la otra vía alternativa: la valorización energética, que en el caso de los materiales plásticos puede ser muy importante como elemento de sustitución de los combustibles fósiles convencionales, ya que disponen de un poder calorífico muy similar.

En el presente Trabajo de Fin de Grado (TFG) se expone el caso del polipropileno(PP), el cual es un plástico vinilo; por lo tanto, en su combustión liberará los productos típicos: vapor de agua y dióxido de carbono, sin ningún contaminante adicional. En este TFG, se pretende establecer un protocolo de trabajo que permita averiguar cómo influyen los ciclos de reciclaje en la posible valorización energética del PP y así indicar si esta técnica o no será recomendable para utilizarlo al final de su vida útil como combustibles. Para ello, se determinará el poder calorífico y el contenido en volátiles y cenizas del PP tras varios ciclos de reciclaje. En base a los resultados obtenidos se recomendará cuál es el proceso de valorización energética más adecuado.

Así pues, en este Trabajo de Fin de Grado se ha realizado un estudio con la finalidad de satisfacer los objetivos que se enumeran a continuación:

- 1º-Montaje y calibración de una bomba calorimétrica, mediante el uso de ácido benzoico.
- 2º-Establecer las pautas a seguir en el trabajo para la realización de los ensayos con la bomba calorimétrica con el fin de obtener el poder calorífico del PP tras sucesivos ciclos de reciclaje.

3-Establecer la metodología a seguir para hallar la proporción de elementos volátiles y cenizas del PP tras la aplicación de los ensayos de reciclaje con el fin último de saber cuál es su mejor modelo de explotación energética.

4º-Analizar los resultados obtenidos para poder llegar a la conclusión de si el PP se puede utilizar o no como combustible tras varios ciclos de reciclado, lo que equivaldría a poder ir eliminando plásticos de vertederos y otros lugares (océanos, por ejemplo) ya que tendrían otra utilidad económica.

El esquema seguido en el presente TFG se puede plasmar en los diagramas de flujo de la figura 1.

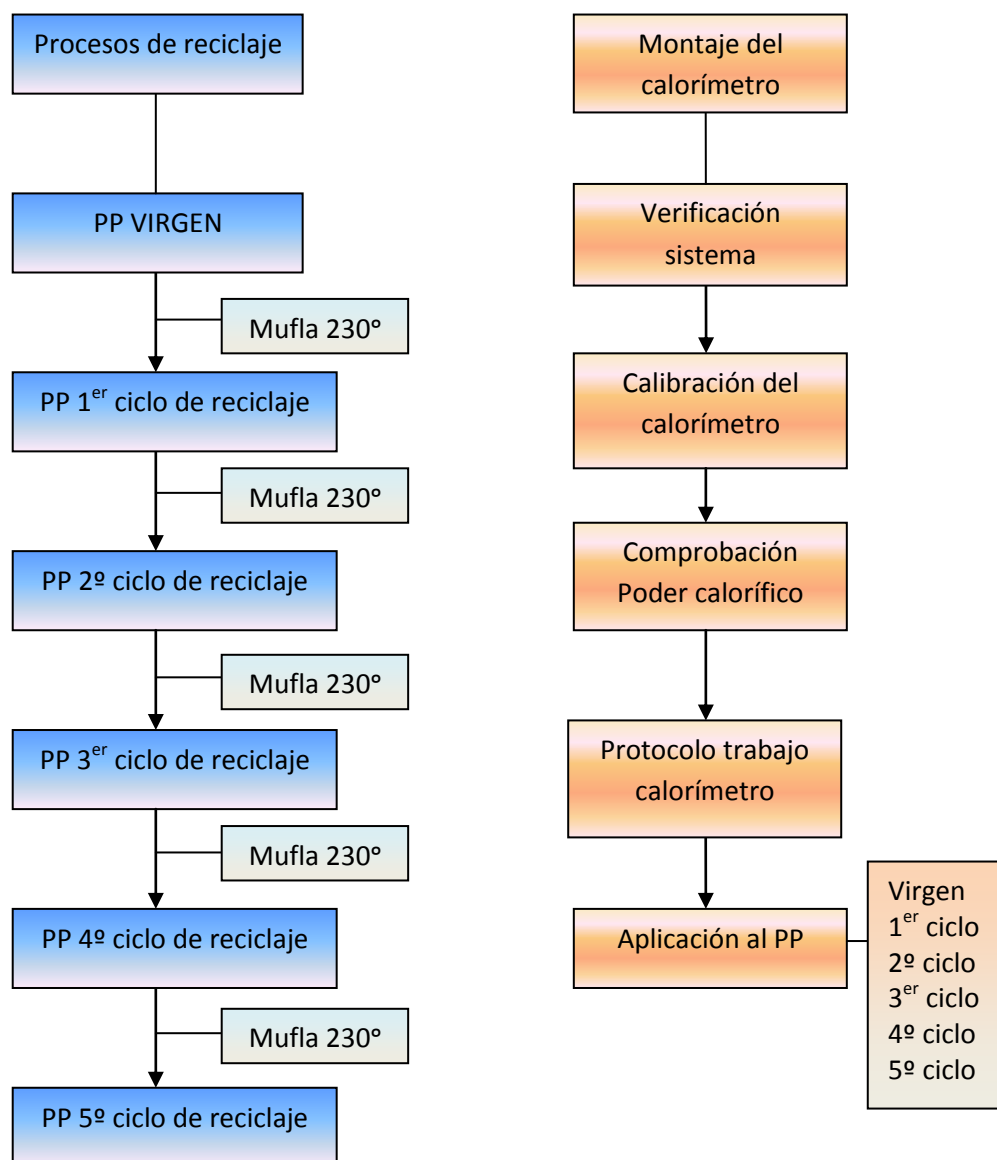


Figura 1. Esquema del procedimiento utilizado en el laboratorio. Fuente: elaboración propia.

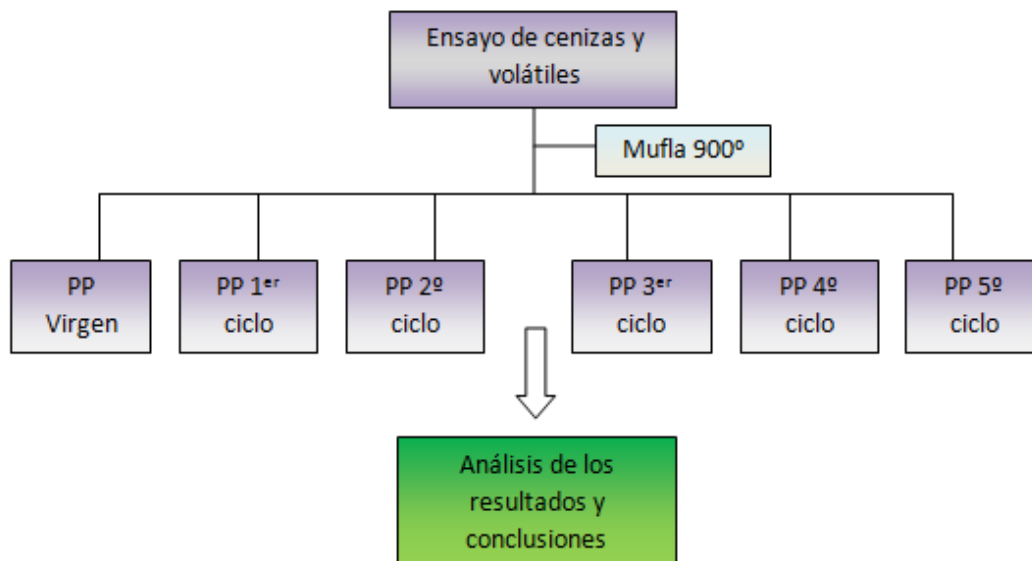


Figura 1 (continuación). Esquema del procedimiento utilizado en el laboratorio. Fuente: elaboración propia.

2-INTRODUCCIÓN

2.1-EL PLÁSTICO Y SU CLASIFICACIÓN

Se denomina plástico a todo aquel material orgánico, proveniente del carbón, petróleo o gas natural por ejemplo, que durante su proceso de fabricación ha tenido o tiene propiedades plásticas evidentes. El plástico es uno de los elementos sintéticos o semisintéticos que más se utilizan en el mundo tanto a nivel industrial como a nivel doméstico debido al amplio abanico de usos que tiene; una de sus grandes ventajas es su baja densidad, la cual proporciona ligereza a todos los procesos en los cuales participa siendo muy beneficioso para fin último, además de ser duraderos en el tiempo (su degradación puede tardar cientos de años). Los plásticos están formados por cadenas en su estructura macromolecular, las cuales determinan tanto sus propiedades físicas como químicas y, evidentemente, su estado frente a cambios de temperatura; también su gran capacidad de adaptación hace que se puedan añadir ciertos aditivos para mejorar sus propiedades físicas y así poder satisfacer una demanda específica. A continuación se van a clasificar los plásticos de la manera más común y de la que hasta el momento es la más significativa de todas: conforme su comportamiento frente a la temperatura. Así, los plásticos se clasifican en:

-TERMOPLÁSTICOS. Un termoplástico es un polímero con una estructura molecular lineal, en mayor proporción, con o sin ramificaciones. Las cadenas están en contacto entre ellas pero no llegan a producirse enlaces químicos entre las mismas. Al aumentar la temperatura los enlaces secundarios se debilitan provocando una movilidad molecular, lo que a su vez favorece la movilidad de las cadenas al aplicar una fuerza sobre ellas. Estos procesos son totalmente reversibles y repetitivos, de manera que al aumentar la temperatura el plástico fluye y, por tanto se puede moldear, y cuando se enfría el plástico vuelve a su estado sólido y rígido. Se alcanzará una degradación irreversible cuando la temperatura supere un cierto límite, rompiendo los enlaces covalentes de las cadenas. Algunos ejemplos de termoplásticos son: acrilatos, polietileno de alta presión, PVC o poliestireno.

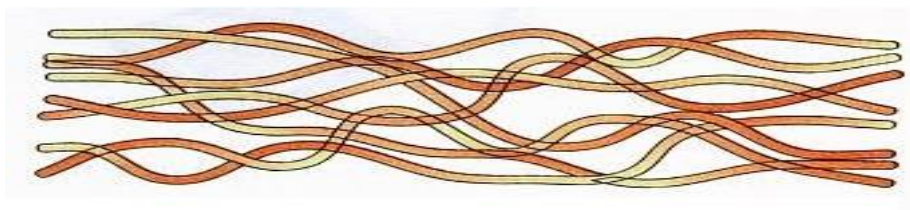


Figura 2.1. Termoplástico. Representación de su estructura. Fuente: constructor.educarex.es

-TERMOESTABLES. Un polímero termoestable es aquel que al aplicarle temperatura, por muy elevada que sea, no se reblandece ni fluye, por lo que se llega a descomponer y, por lo tanto, pierde sus propiedades antes de fluir. Son materiales que tampoco son capaces de disolverse con elementos químicos. Estas propiedades hacen que no puedan ser reciclados, ya que no es posible ablandar el material sin que se produzca una descomposición del plástico. Se puede decir que su utilización es de un único uso. Esto se debe a su molecular, ya que en los plásticos termoestables están formados por cadenas moleculares fuertemente reticuladas, además de cadenas de corta longitud en las uniones transversales. Estos plásticos son más duros, resistentes y de mayor fragilidad que los termoplásticos, además de tener mayor estabilidad dimensional. Ejemplos de ellos son: caucho vulcanizado, resinas epoxi o fenólicas.

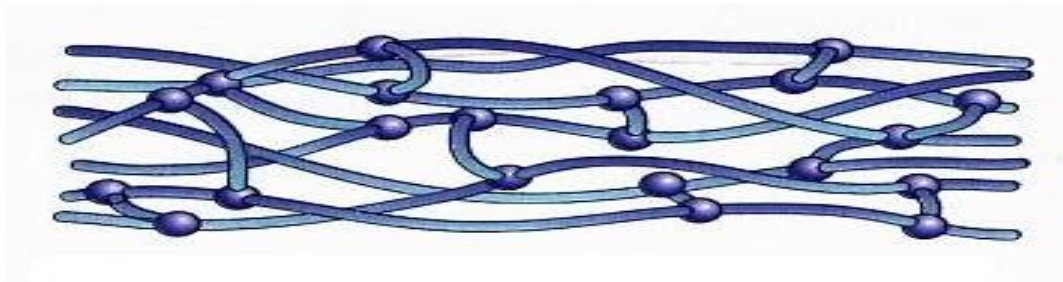


Figura 2.2. Termoestables. Representación de su estructura. Fuente: constructor.educarex.es

-ELASTÓMEROS. Estos materiales son característicos dentro de los poliméricos y se encuentran en dos tipos, naturales y sintéticos. Su producción se basa en satisfacer la demanda de neumáticos, mayoritariamente, y su componente principal son los cauchos. Se considera elastómero aquel material que se deforma de manera notable cuando sobre él actúan esfuerzos y el cual es capaz de volver a su forma inicial una vez acaban dichas fuerzas; en ensayos son capaces de aguantar valores de un 500-1000% su longitud antes de que se produzca rotura de las fibras. La diferencia entre estos y los termoplásticos se basa en que los últimos no son capaces de recuperar su estado inicial después de desaparecer el esfuerzo, mientras que los elastómeros, si se encuentran a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea, una vez desaparezca el esfuerzo pueden volver a su estado inicial.

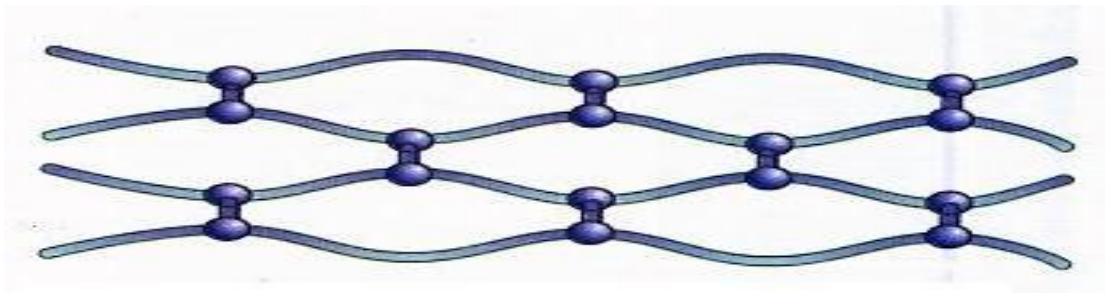


Figura 2.3. Elastómero. Representación de su estructura. Fuente: constructor.educarex.es

2.2-EL IMPACTO AMBIENTAL DE LOS PLÁSTICOS

En la sociedad en la que vivimos el plástico constituye un material de una relevancia importante debido a su versatilidad en diferentes aplicaciones que se realizan diariamente por todo el mundo. Esta situación hace que los plásticos amenacen la contaminación de cada rincón del planeta, desde playas a montañas, llegando incluso de una punta a otra del planeta por las corrientes oceánicas. Se calcula que mares y océanos son receptores de hasta 12 millones de toneladas de basura.



Figura 2.4. Pasta de diente donde se pueden observar microplásticos en su composición. Fuente: Greenpeace, Georg Mayer.

Se estima que la producción de plásticos se acercará en el año 2020 a cerca de 500 millones de toneladas, lo que equivale a un 900% más que la cantidad de plástico producida en 1980. Con estos datos, el plástico supondrá un gran enemigo difícil de combatir para los diferentes ecosistemas que nos rodean, ya que son fácilmente transportables por las acciones meteorológicas; además, el lento proceso de degradación de la mayoría de ellos hará que muchos terminen en los mares y océanos afectando a las especies que viven en ellos. También existen los llamados microplásticos, que son fragmentos inferiores a 5 mm que provienen de roturas de trozos grandes o que directamente han sido fabricados así, como pueden ser por ejemplo los encontrados en productos exfoliantes o pasta de dientes; además, estos elementos acaban en el desagüe y debido a su pequeño tamaño son capaces de sortear los diferentes filtros de las depuradoras acabando en mares o en cualquier lugar de vertido de aguas residuales. Una vez en el mar, estos microplásticos son ingeridos por los animales marinos, provocándoles bloqueos intestinales o alteraciones de los patrones de alimentación y de reproducción. El ser humano es el siguiente elemento de la cadena alimentaria; por lo tanto; muchos de estos animales marinos llegan a nuestra casa ingiriendo así también nosotros restos de dichos plásticos.

El mar Mediterráneo, a pesar de la variación de cifras que hay en cuanto a la cantidad total de plásticos que se acumulan en él, se considera una zona de acumulación de plásticos en su superficie. Se calcula que la densidad media de plástico en el Mediterráneo es de 1 fragmento por cada 4m², comparable a la acumulación de cinco giros subtropicales, centros de zonas de alta presión donde se crean flujos e intensifican las corrientes marinas, que son zonas de acumulación que se dan en el Pacífico (Cózar et al.,2015). Según Van Sebille(Van Sebille et al.,2015), aplicando diferentes métodos de estimación, se puede calcular la masa de microplásticos en el mundo (93000 - 236000 toneladas) , y en el Mediterráneo, la cual se

puede acotar en un cierto intervalo que varía entre 4800 y 30000 toneladas ;esto quiere decir que entre un 21% y 54% de estas partículas se encuentran en la cuenca del Mediterráneo.

Los residuos en el Mar Mediterráneo tienen un gran impacto en la biodiversidad marina y en los servicios ecosistemáticos, sociales y visuales. Se ha comprobado que se encuentran plásticos en sedimentos, fondo marino, columnas de agua, enredados en corales de agua fría o ingeridos por organismos, por ejemplo. Muchos expertos señalan que la cantidad de microplásticos en la región está incrementando. Estos residuos no se distribuyen de manera uniforme sino que tienen la tendencia de acumularse cerca de zonas costeras y, particularmente, en zonas urbanizadas, rutas comerciales, tráfico de embarcaciones de recreo, etc. o lo que es lo mismo, en zonas próximas a la concentración de seres humanos.



Figura 2.5. Bolsa de plástico encontrada en una playa del Mediterráneo. Fuente: Greenpeace, Pablo Blázquez.

El resultado de diferentes investigaciones intenta calcular la cantidad de residuos de diferentes zonas del ecosistema mediterráneo como pueden ser las playas, las aguas superficiales o el fondo marino:

-El plástico en las playas. Varios estudios sobre la basura marina en las playas resalta que además de afectar a la flora y la fauna también disuaden a los turistas, de modo que el impacto sobre esa región a nivel económico es negativo haciendo disminuir los ingresos generados por turismo en esa zona. En playas israelíes se calcula que el 90% de los residuos que hay en ellas son plásticos(Pasternak,2017) o las playas del este de Italia acumulan un 81,1%(Munari, 2016). En España se calcula que el 72% de la basura de las playas mediterráneas son plásticos.

-Plásticos en aguas superficiales. El mar Mediterráneo contiene una proporción elevada de microplásticos flotando. Se calcula que el 83% de los plásticos de las muestras recogidas en dicho mar eran microplásticos (Cózar,2015). Estudios visuales se han llevado a cabo en 167 tránsitos por el mar poder evaluar esta basura flotante; de todo el plástico visto, el 78% había sido generado por el ser humano.



Figura 2.6. Orilla de una playa española. Fuente: Pablo Blázquez para Greenpeace.

-Plástico en el fondo marino. Ramirez-Lodra (2013) realizó un estudio en aguas profundas donde se encontraron residuos en todas las muestras que fueron recogidas, con unas profundidades acotadas entre 900 y 3000 metros, donde el porcentaje encontrado de plástico es realmente elevado concretamente, un 92,8%.

También se comprobó que había una mayor masa de residuos en lugares cercanos a la costa que en mar adentro, estas acumulaciones se ven afectadas por los oleajes, corrientes y sistemas climáticos. Un estudio realizado por DE TUBAU(2015) muestra que en lugares de la costa mediterránea como La Fonera o Cap de Creus la densidad de residuos media es superior a 8000 restos por km².

En resumen, el uso insostenible del plástico se debe reducir inmediatamente al mismo tiempo que hay que acabar con la cultura que se tiene de “usar y tirar”. En primer lugar hay que ir al origen del problema y reducir la cantidad de plástico en circulación, posteriormente apostar por la reutilización, el reciclaje del material y la valorización del mismo. Proteger el mundo donde vivimos es responsabilidad de todos y todas, tanto desde la ciudadanía hasta las administraciones públicas; para ello; se debería implantar prohibiciones y restricciones legislativas para productos o actividades innecesarias o dañinas, aumentar la responsabilidad ampliada del productor, mejorando procesos para abaratar costes y evitar ciertos residuos sobre todo de elementos de un solo uso. Además, se debería investigar el diseño de sistemas de producción y distribución, sobre todo para el envasado, con el fin de facilitar la reutilización, además de dar información sobre el tipo de plástico y el tiempo de degradación; también se debería fomentar políticas económicas para incentivar el consumo de plásticos reutilizables o mejorar la implementación de las legislaciones sobre la generación de residuos.

2.3- ECONOMÍA CIRCULAR

La economía circular es un modelo económico que se basa en la optimización de todos los recursos disponibles, ya sean recursos materiales como recursos energéticos, con el

objetivo de que puedan ser utilizados el mayor tiempo posible en el ciclo de producción. El término economía circular se utiliza por primera vez en el siglo XX en la década de los 80 en literatura (Pearce y Turner, 1990) ,donde aparece como la relación del medio ambiente y su sostenibilidad y la economía, la cual cabe decir que hoy en día se basa mayoritariamente en un sistema lineal en el que una vez los productos son utilizados para su fin inicial son desaprovechados dando por terminada su vida útil. Pues bien, el camino de la economía circular es el de alargar ese ciclo lineal y convertirlo en una espiral donde pueda alargarse al máximo su aprovechamiento en cualquier nivel de consumo.

Así pues, la economía circular tiene como objetivo reducir al máximo todo lo posible la generación de residuos y aprovechar al máximo todos aquellos residuos de los que no se haya podido evitar su generación. En resumen, se trata de evitar la relación entre el crecimiento económico y el consumo finito de recursos.

Como ya se ha mencionado antes, el modelo actual es un modelo lineal, el cual consiste en “recursos-fabrico-consumo-tiro”. Esta manera de actuar no es correcta con la sostenibilidad ya que se puede considerar agresiva con el medio ambiente y sus ecosistemas, además de llegar a ser finita con el nivel de consumo y crecimiento actual debido a que las materias primas no se generan con la misma rapidez que se consumen, lo que provoca un riesgo asociado al suministro, al aumento de precios y con bastante volatilidad. Por estas razones, se hace necesario un camino que nos lleve hacia una economía sostenible y respetuosa con el medio ambiente y con todos los que formamos parte de él para su durabilidad en el tiempo; hay que pasar de la economía lineal a la economía circular.

Desde hace varios años el mundo está intentando cambiar esta manera de hacer economía para empezar el camino de la economía circular. En nuestro caso, la Unión Europea lleva aplicando los últimos años, a través de la Comisión, paquetes de medidas para llevar a cabo esta transición económica, desde propuestas legislativas a largo plazo sobre residuos, aumentando la reutilización y el reciclaje en detrimento de los actuales vertederos, hasta planes de acciones en cada etapa de la cadena de valor.

Se puede decir que este modelo económico comparte metas con otros objetivos que son fundamentales hoy en día como son el cambio climático o el abastecimiento energético de manera que, entre estas ideas, confluyen puntos en común favoreciendo las sinergias entre ellas.

Las acciones llevadas por la Comisión para la implantación de una economía circular son las siguientes:

- Establecer objetivos claros en cuanto a reciclaje de residuos y un plan a largo plazo para la prevención y el reciclaje de residuos.
- Restricción de determinadas sustancias peligrosas.
- Ayudas económicas para favorecer el uso de materiales aptos para este camino.
- Contribuir a la durabilidad y reparabilidad de los productos, evitando tirarlos.

La Comisión europea también habla de los llamados diseños ecológicos, que se refieren a la posibilidad de encontrar un modelo de diseño el cual permita reciclar, reparar, reutilizar sus componentes y materiales en gran parte de su diseño inicial, es decir, un diseño que pueda contar con gran parte de salidas útiles y rentables para las diferentes situaciones que se puedan plantear a lo largo del ciclo de vida del producto. A día de hoy, el diseño ecológico se ha centrado en la eficiencia energética principalmente, aunque desde la Comisión se están planteando imponer una serie de requisitos en los productos para favorecer las vías que anteriormente se han nombrado, es decir, poner una serie de patrones a cumplir en los productos de manera que los materiales puedan ser reutilizados en otros productos dando un mayor valor añadido al producto en toda su cadena. También se proponen normas que obliguen a los fabricantes a informar a los recicladores de, por ejemplo, el lugar de las piezas de plástico, o productos específicos en el diseño del producto, facilitando así la recogida del material.

Otras propuestas de la Comisión son la manera de lograr el objetivo de recuperación de la energía a partir de los residuos, de manera que se apoye el plan de acción de la economía circular y esté correctamente ordenada con la jerarquía de residuos de la UE, además de estar integrada en la consecución de objetivos fijados en la Estrategia de la Unión de la Energía y el Acuerdo de París.

La implantación de la economía circular contará con la financiación de la UE mediante los fondos de la política de cohesión. Estos fondos ayudan a cumplir los objetivos marcados por la Unión, además de que la consecución de los mismos ayuda a mejorar el nivel de vida de la región en concreto a la que se le prestan dichos fondos, beneficiándose así ambas partes. Por último, otro punto importante será la investigación e innovación mediante la convocatoria de proyectos innovadores desde el punto de vista ecológico.

En los próximos años, será de vital importancia mantener el impulso creado para la adopción del paquete de medidas de la economía circular en todos los niveles de acción para favorecer dicha economía circular y beneficiarnos toda la población de ella. La adopción rápida de la legislación de residuos y otros temas será clave para favorecer las inversiones y apoyar la transición.

2.4-LAS BARRERAS TECNOLÓGICAS, POLÍTICAS Y SOCIALES DE LA ECONOMÍA CIRCULAR

Como se ha dicho, el camino a seguir para conseguir un mundo sostenible, concienciado con el medio ambiente y productivo es el desarrollo de una economía circular, es decir, un sistema económico que se define por la maximización de la reutilización de productos y materias primas de manera que la degradación de los elementos utilizados sea mínima.

El actual modelo de producción se basa en la utilización de productos que son desechados después de su uso inicial, es decir, no se tiene en cuenta que después de su uso principal ese mismo material puede valorizarse mediante diferentes procesos, ya sea de manera energética o con procesos de reciclaje. Estas ideas hacen que el sistema circular tenga dos vertientes o ciclos: uno es el ciclo que trata de devolver los residuos a la naturaleza de una

manera limpia y otra vertiente es la técnica que trata que todos los productos y elementos que formen parte de ellos se diseñen con la finalidad de ser reutilizados con la mayor calidad posible.

Con estos ciclos se pretende retener el máximo valor económico en los productos y procesos de manera que se considere un sistema económico y ecológico.

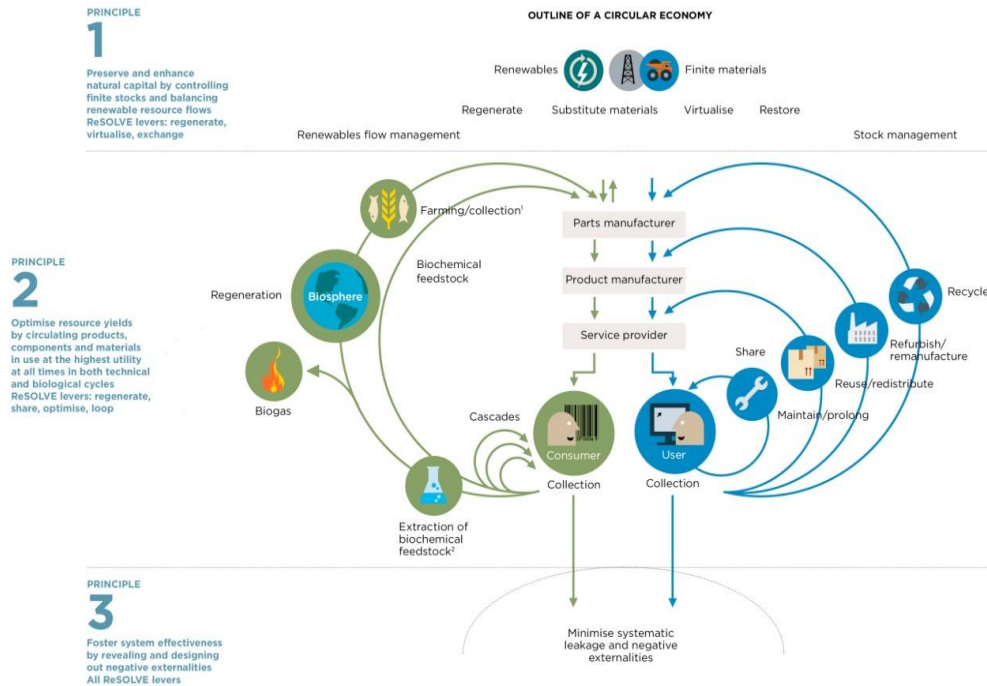


Figura 2.7. Esquema gráfico de los dos ciclos de la economía circular el ciclo biológico (izquierda) y el técnico (derecha) .Fuente: Ellen MacArthur Foundation.

En la figura 2.6 se muestran los tres principios básicos de este sistema, los cuales son:

- Preservar y mejorar el capital natural, con un mayor control de las existencias finitas y un equilibrio de los recursos renovables.
- Optimización de los recursos: utilizar productos, materiales y componentes con la máxima utilidad posible en ambos ciclos.
- Eficiencia del sistema excluyendo elementos externos negativos.

Pero este sistema, el cual parece beneficioso para la humanidad ya que apoya el medioambiente y la optimización de recursos naturales en un mundo donde cada vez somos más, no es capaz de implantarse por los diferentes tipos de obstáculos que ha de superar para aplicarse en un grado mayor.

Según Freek Van Eijk, las barreras a la hora de implantar este sistema se encuentran encuadradas en los diferentes ámbitos mencionados a continuación: político y regulatorio, cultural, de financiación, tecnológico y de infraestructuras y en los procesos de valorización en la líneas de trabajo. Seguidamente se describen algunas de estas barreras:

-Barreras políticas y de regulación. Estas se basan principalmente en la falta de apoyos y de estímulos por parte de los gobiernos, desde la falta de financiación, hasta políticas de impuestos pasando por la formación y educación. Esto es un obstáculo importante a la hora de captar inversiones ambientales. También la falta de normalización y definiciones de base hace que la economía circular no se desarrolle de manera correcta no ideando estándares certificables para las industrias.

-Barreras de aceptación cultural. Hay una falta de conciencia ambiental en todos los ámbitos desde proveedores hasta clientes, cuando estos deben de ser un factor clave para la impulsión de la economía circular. Además, los consumidores disponen de muy poca información de los orígenes y recursos utilizados a la hora de fabricar un producto, lo cual no ayuda a concienciar de la necesidad de reducir el consumo o reutilizar, recuperar y reciclar productos. Otro punto fundamental es cambiar la mentalidad del consumidor, pasar del modelo de propiedad a los de pago por uso que son por los que apuesta fuertemente la economía circular. Las barreras psicológicas también se advierten, ya que los consumidores relacionan los productos reciclados como productos de peor calidad. Hay una falta de conocimiento sobre los beneficios de la economía circular, lo cual se considera una causa del retraso de su implementación debido al elevado coste que muchas PYMES creen que les puede costar.

-Barreras de acceso a la financiación y económicas. Los costes de los modelos de innovación y de negocios verdes es una de las barreras principales para la adaptación de modelos sostenibles de las PYMES. Desde un punto de vista económico, la inversión inicial y el periodo de amortización son importantes para este tipo de empresas, las cuales son más sensibles a los costes financieros en comparación con las grandes empresas, ya que disponen de menos facilidades económicas. La falta de financiación pública, como ya se ha mencionado, hace que se especule con modelos de financiación alternativos los cuales tengan en cuenta a las empresas concienciadas con el cambio, la transparencia y la responsabilidad social corporativa tanto a nivel económico como social y medioambiental. También la eliminación de impuestos sobre el valor añadido en productos reciclados facilitaría el consumo de estos.

-Barreras tecnológicas y en las infraestructuras. La falta de conocimiento y habilidades técnicas es otra de las causas que tienen mucha importancia para la lentitud de desarrollo y la implantación de la economía circular. Las habilidades técnicas actuales no están presentes en el trabajo, como pueden ser diferentes procesos de reciclado, de obtención de combustibles o de filtrado de compuestos tóxicos. Debido a esto muchas PYMES no son capaces de desarrollar sistemas y procesos que se adapten de manera eficaz a la economía circular.

Por lo tanto, una vez descritas estas barreras, la manera de superarlas para poder implantar un sistema de economía circular que ayude al desarrollo sostenible del planeta en todos los aspectos es la formación y la concienciación. En todo proceso de cambio estos dos puntos son claves para el cambio ya que repercuten en todas las barreras, sobretodo en la

cultural y la tecnológica y de infraestructuras. Un cambio de educación en la sociedad ayudaría a generar el cambio desde colegios hasta supermercados, además de la formación a futuros directivos los cuales sean capaces de considerar las oportunidades, beneficios y ventajas de la economía circular y permitan proteger la sostenibilidad del planeta en sus negocios. Con estos cambios se cree que se puedan atraer otros cambios a nivel político y legislativo, así como captar la atención de los poderes económicos de manera que pueda echar a rodar definitivamente.

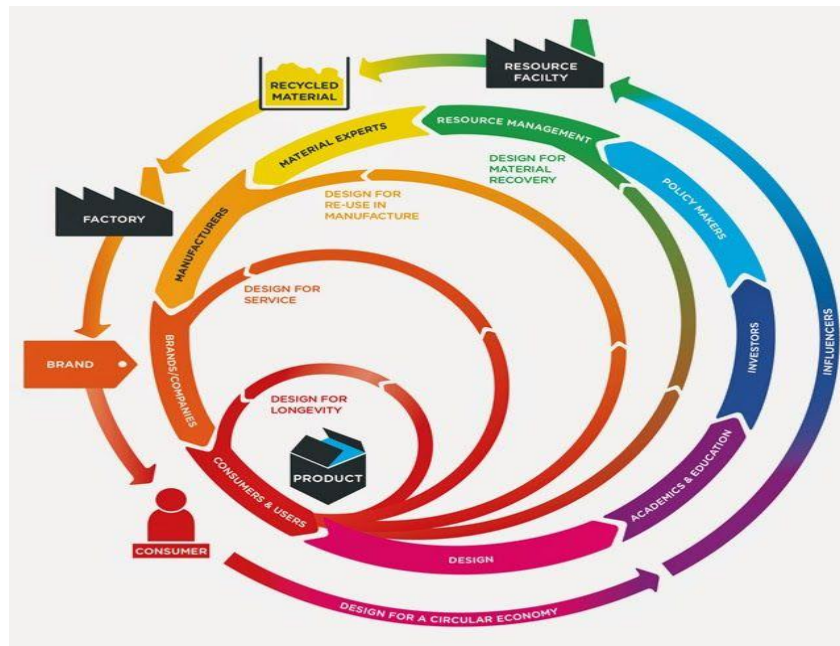


Figura 2.8. Gráfico de la idea de lo que supone la economía circular en todos sus niveles. Fuente: Iñaki Ortega.

2.5-EL CAMINO NORMATIVO DE LA UNIÓN EUROPEA SOBRE LOS RESIDUOS PLÁSTICOS

Durante las últimas décadas se está intentando conseguir del planeta un lugar sostenible en todos los aspectos desde la economía hasta el medio ambiente y donde todos los aspectos tienen una relación entre sí, lo que es llamado economía circular. Para ello, se están promoviendo diferentes normativas o legislaciones en los diferentes órganos gubernamentales. En la Unión Europea se están adoptando varias medidas en forma de Directivas y que cada país miembro de la Unión debe de ir incluyéndolas en su legislación.



Figura 2.9. Beneficios del reciclaje del plástico con respecto a las emisiones de CO₂. Fuente FEDEREC.

Con respecto a los residuos plásticos, el camino a seguir según la Comisión Europea será aquel que permita defender al planeta, proteger a los ciudadanos y capacitar a las industrias. Se pretende que el modo de funcionamiento de las empresas se transforme por completo dando lugar a mayores inversiones y creación de empleo, con leyes que hagan que en el año 2030 solo hayan envases reciclables en el mercado de la UE. Frans Timmermans, anunció en la cumbre de la Comisión Europea del 16 de enero de 2018 que *“Si no cambiamos el modo en que producimos y utilizamos plásticos, en el año 2050 habrá más plásticos que peces en el mar...La única solución a largo plazo pasa por reducir los residuos plásticos incrementando su reutilización y reciclaje ...Debemos invertir en tecnologías nuevas e innovadoras que velen por la seguridad de los ciudadanos y del medioambiente al tiempo que mantengan la competitividad de la industria”*. Con estas declaraciones se marca claramente que el camino del medioambiente está estrechamente ligado con la industria y con el cambio de mentalidad que ha de haber en esta y los pasos a seguir para transformarla a esa llamada economía circular.

En Europa se generan 25 millones de toneladas de residuos plásticos, pero sólo se recogen alrededor de un 30 % para ser reciclados. Además, un 85% de los residuos que se encuentran en las playas son plásticos. También se conoce que muchos de estos residuos llegan a nosotros en forma de microplásticos, con unas consecuencias para la salud de los seres vivos desconocidas, por lo que la UE pretende eliminar su producción.

La nueva estrategia marcada por la Unión Europea concerniente a los plásticos se basará en los siguientes puntos:

- Se pretende que el reciclaje sea rentable para las industrias, es decir, se elaborarán nuevas medidas para que las empresas puedan mejorar el reciclaje de los plásticos que estén siendo utilizados en los mercados de manera que se incremente la demanda de productos que contengan en plásticos reciclados. De esta manera, se pretende aumentar el número de instalaciones de reciclaje y su capacidad, así como establecer

un sistema de recogida de envases más estandarizados y selectivos, de manera que se permita ahorrar e incrementar el valor añadido en la industria del plástico.

-Reducción de residuos plásticos. La legislación en vigor ya ha permitido reducir de manera significativa el uso, por ejemplo, de bolsas de plástico (Directiva 2015/720) en diferentes Estados miembros. Ahora las nuevas normativas se centraran en la restricción de plásticos de un solo uso y de la utilización de microplásticos, además de etiquetar los plásticos biodegradables y compostables.

-Acabar con la basura marina. Las nuevas normas pretenden que la basura marina generada en los mares (desechos generados en buques) sea devuelta a tierra para poderla tratar correctamente.

-Fomentar la inversión y la innovación. La Comisión orientará a las diferentes competencias nacionales y empresas acerca de cómo minimizar residuos plásticos desde su origen. Se contará, en principio, con una inyección adicional de unos 100 millones de euros para el desarrollo de materiales plásticos más fáciles de reciclaje, de manera que los procesos de reciclado sean cada vez más eficientes y controlados, además de supervisar sustancias contaminantes en los mismos.

-Incentivar el cambio en todo el mundo. La colaboración con todo el mundo permitirá encontrar soluciones mundiales y desarrollar normas internacionales.



Figura 2.10. Objetos encontrados en las playas de la Unión Europea. Fuente: Joint Research Centre. Comisión Europea (2017).

Todas estas premisas se están teniendo en cuenta en la redacción de las nuevas Directivas de la Unión Europea, con la finalidad de cumplir los objetivos propuestos para 2020.

2.6- LA GESTIÓN DE PLÁSTICOS EN ESPAÑA Y SU POSICIÓN RESPECTO A EUROPA

Actualmente, la Unión Europea tiene algunas de las normas más estrictas con respecto al medioambiente que se pueden encontrar en el mundo con la finalidad de proteger la

naturaleza, así como proteger la salud y la sostenibilidad de los habitantes de la Unión. Para esto, se guían por *The 7th Environment Action Programme* (EAP), el cual marca el camino a seguir en la política medioambiental hasta el año 2020 a partir del cual se trazará a un camino que acabe en el año 2050 con los objetivos plantados totalmente cumplidos.

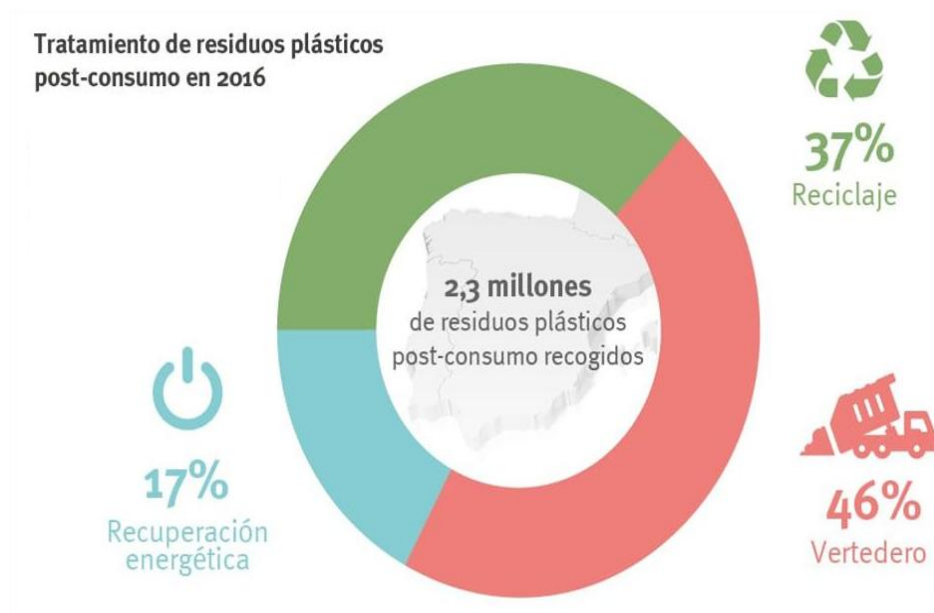


Figura 2.11. Tratamiento de residuos plásticos post-consumo en 2016.
Fuente: Federación empresarial de la industria química española (FEIQUE).

En España, según un estudio realizado por PlasticsEurope, se recogieron 2,3 millones de toneladas de residuos plásticos post-consumo en el año 2016. Estos residuos plásticos se destinaron a: reciclaje, revalorización energética y vertedero, tal y como se indica en la figura 2.10. A día de hoy, España es el segundo país europeo que más plástico recicla por habitante. Se trata de un dato bastante bueno con una media de 18 kg reciclados por persona y año, que, a pesar de ser mejorable, coloca al país como puntera en el continente europeo. El principal problema surge cuando se observa que si el ciudadano español recicla 18 kg, él mismo envía 23 kg de plásticos al vertedero. En proporción se recicla el 37% de los residuos plásticos post-consumo recogidos, se recupera energéticamente el 17% y se envían al vertedero un 46%. Este dato hace colocarse a España como el país europeo que más plásticos manda al vertedero; mientras que en la media europea el porcentaje de plásticos enviados a vertederos ha disminuido un 20% de 2012 a 2016, en España ha aumentado un 4% con lo que se deja ver que el camino seguido no es para nada el marcado por la Unión Europea en cuanto a sostenibilidad medioambiental se refiere.

El vertedero supone la opción más económica en España en cuanto a costes de transporte y envío, por lo que muchas empresas consideran más económica esta opción a pesar del daño medioambiental. Se estima que, reciclando el plástico enviado a vertederos durante el año 2016, se ahorraría una cantidad del orden de 1500 millones de euros, según el informe PlasticsEurope. Por ello, se debe reducir la cantidad de plásticos destinada al vertedero, ya sea por la sostenibilidad medioambiental (el plástico puede tardar centenares de

años en degradarse) o por la economía circular que, si bien en un primer momento puede generar gastos, una buena estructura garantizará un ahorro considerable de materias primas y eficiencia en los procesos.

2.7-VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE LOS PLÁSTICOS

Como ya se ha mencionado con anterioridad el uso de los materiales plásticos es de vital importancia en la actualidad, siendo uno de los materiales más utilizados y que cada vez se consume más en todo el mundo. Por ello, es de gran importancia poder aprovechar la mayor cantidad de los diferentes tipos de plástico que existen, ya sea mediante su reciclaje o su valorización energética, y no dejarlos en vertederos en los cuales no se van a poder aprovechar.

Los plásticos, cada vez que son sometidos a un proceso de reciclaje, pierden propiedades tanto químicas como mecánicas; por lo tanto, existe un momento en el ciclo de vida del plástico donde ya no es posible volverlo a reciclar cumpliendo los requisitos que se le piden, pero es posible utilizarlo para otro fin. La valorización del plástico consiste en poder utilizarlo como material combustible ya que muchos tipos de plásticos tienen un PC muy parecido al de los combustibles convencionales, como el petróleo o el gas natural.

En España, el reciclaje mecánico ha experimentado un progreso importante en los últimos años situándose en la línea del conjunto de países europeos. El reciclado siempre que se pueda realizar es la mejor opción disponible, pero como ya se ha dicho con anterioridad no es posible siempre y, cuando no es posible, se tiene que pensar en valorizar. Se entiende por valorización energética la utilización de un residuo como combustible, de forma que el calor liberado en el proceso lo convierte en energía útil, además de reducir el tamaño del material considerablemente.

El objetivo de la valorización energética es evidente; además, en España debe ir aumentando, ya que el principal destino actual de los residuos plásticos es el vertedero. Es decir, se está tirando energía a la basura literalmente. Los objetivos principales de la valorización energética son los siguientes:

- Encontrar una forma de gestión de residuos mucho más eficiente. El tamaño de residuos disminuiría mucho, de manera que se daría lugar a un mundo mucho más limpio y sostenible con el medio ambiente, además de que se daría un buen impulso a la economía circular, la cual se está proponiendo desde las diferentes organizaciones gubernamentales mundiales.
- Obtener una fuente de energía nueva que permita dejar de lado otros combustibles y, de esa manera, reducir la dependencia energética que existe en el mundo.

En España, la obtención de energía a partir de residuos se lleva a cabo mediante diferentes opciones. Destaca la incineración de residuos urbanos, la obtenida de biomasa forestal y agrícola, la obtención de biogás o biomasa en diferentes sectores industriales o la obtención de biocarburantes.

Los procesos de valorización energética más utilizados en España son :

-Vertido y aprovechamiento del gas de vertedero. Esta opción consiste en utilizar la energía de los gases que se liberan en un vertedero, ya que contienen metano, aunque es un proceso difícil debido a los inconvenientes técnicos como pueden ser las condiciones agresivas a las que se someten los motores de cogeneración (debido a los contaminantes presentes en el gas) o un poder calorífico variable. Actualmente no es viable económicamente la utilización de este método, ya que por la normativa vigente cada vez hay una cantidad menor de residuos biodegradables en los vertederos.

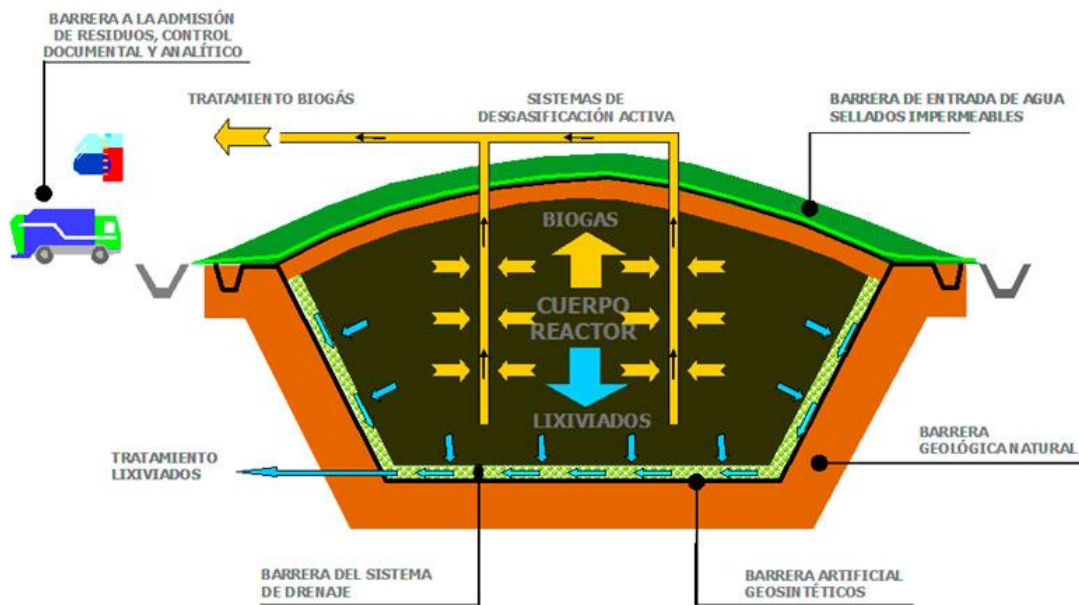


Figura 2.12. Proceso de valorización mediante la recuperación de gas de vertedero. Fuente: Ferran Relea.

-Biometanización. Esta técnica consiste en la digestión anaerobia de la fracción biodegradable de un residuo, transformándola así en biogás y lodos digeridos. El biogás, constituido en gran parte por metano, puede ser utilizado para producir energía eléctrica gracias a los procesos de cogeneración. Además, la energía calorífica se puede recuperar utilizándola para concentrar las aguas residuales que se generan obteniendo así residuo de alta concentración que se destina al compostaje.

Esta técnica no sería aplicable a los residuos plásticos, ya que la mayoría no son biodegradables.

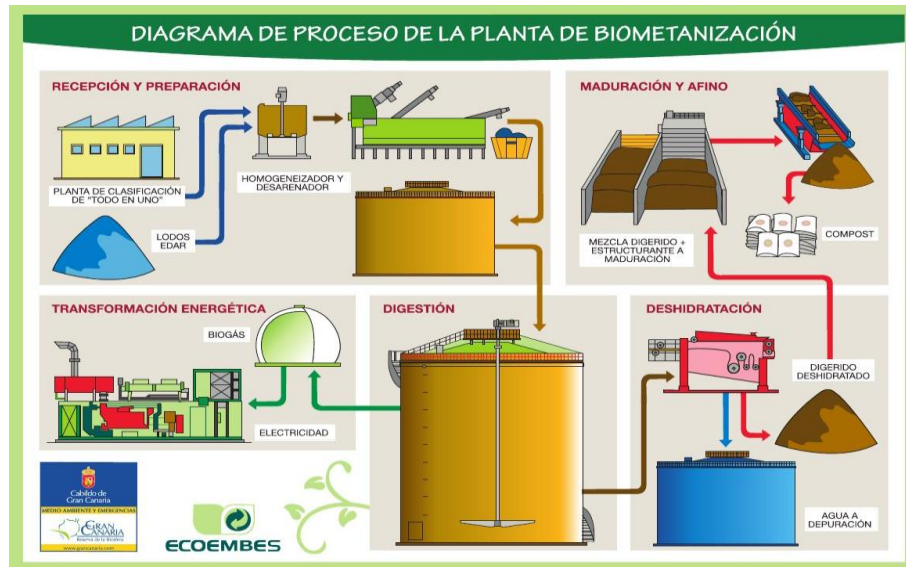


Figura 2.13. Diagrama de flujo de una planta de biometanización. Fuente: ECOEMBES.

-Pirólisis. Se trata de un proceso térmico en el cual se transforma la materia orgánica en otros compuestos más fáciles de utilizar. El proceso se lleva a cabo a temperaturas muy elevadas, superiores a 500 °C e inferiores a 900 °C, y en ausencia de aire. Con esto se obtiene un gas de elevado PCI, aunque parte del mismo poder se utiliza para completar el proceso pirolítico.

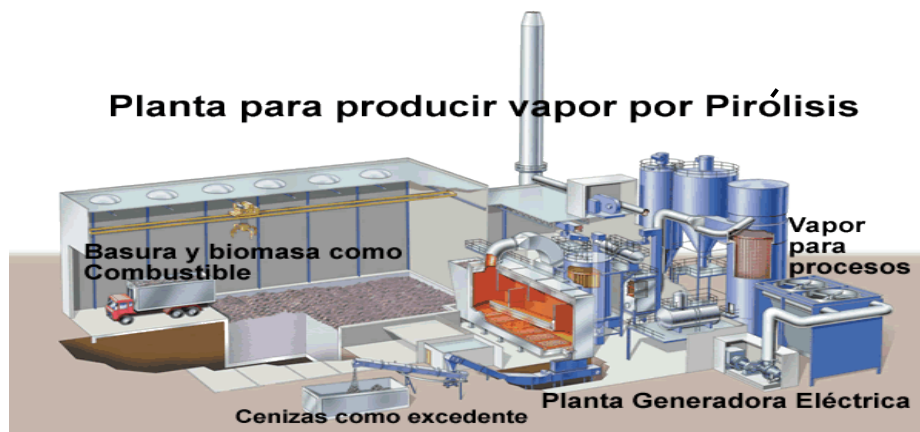


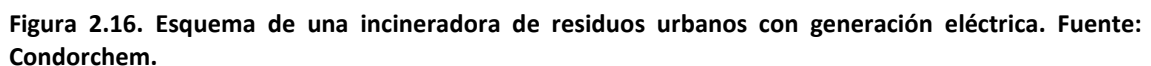
Figura 2.14. Planta de pirólisis para la producción de vapor y posterior generación de electricidad. Fuente: GREENPEACE USA.

-Gasificación. Se trata de un proceso térmico en el que se realiza una combustión parcial de la materia con deficiencia de oxígeno. Así, se produce un gas de síntesis en cuya composición varía con las mezclas de residuo que se utilizan y las condiciones del proceso. El gas de síntesis se utiliza para la producción de energía eléctrica gracias a motores de combustión o microturbinas; también puede ser utilizado como

The diagram illustrates a coal gasification process with integrated power generation. Key components and flows include:

- Feedstocks:** Coal (2500 TPD), air, and diluent nitrogen (5300 TPD).
- Air Separation:** Air is compressed (30 MW) and dried, then separated into oxygen (2100 TPD) and nitrogen. The oxygen is used in the gasifier.
- Gasification:** Coal is milled and slurred, then gasified in a radiant syngas cooler. The gasifier produces clean syngas and a gas stream for COS to H₂S hydrolysis.
- Gas Cleanup:** Clean syngas passes through a water scrubber and a flyash/water convective syngas cooler. The gas then goes through a filter and a compressor.
- Power Generation:** Clean syngas is burned in a combustor, driving a 190 MW generator. The gas also passes through a heat recovery steam generator (HRSG) to produce steam for a 120 MW steam turbine.
- Water Management:** Water is used in the scrubber and HRSG. Steam is produced in the HRSG and used in the steam turbine. Condensate is pumped back to the HRSG.
- Byproducts:** The process produces slag and water, and a gas stream for acid gas removal (H₂O + CO₂ to acid plant).

-Combustión con exceso de oxígeno o incineración. Este es el proceso térmico en el cual se produce una combustión completa oxidándose así la materia a dióxido de carbono y agua, principalmente. Estos gases hacen funcionar un turbo-generator que producirá energía eléctrica limpia y el agua será utilizada para labores de refrigeración. Se trata de la tecnología más utilizada en la valorización energética actualmente.



De acuerdo con las descripciones efectuadas, las técnicas de valorización energética que podrían aplicarse a los residuos plásticos serían la pirolisis, la gasificación o la combustión en exceso de oxígeno.

Desde este TFG se intenta investigar si las propiedades térmicas, en particular el poder calorífico de los plásticos, disminuyen según el número de ciclos de reciclaje del mismo. Para ello, se procederá a la obtención del poder calorífico de un plástico virgen y después, con ayuda de una mufla, fundirá el plástico varias veces y tras cada uno de esos ciclos se volverá a comprobar su poder calorífico.

Así pues, este TFG va a incidir en los plásticos termoplásticos debido a su capacidad de reutilización y reciclaje que permite llevar a cabo una gran revalorización del material hasta el fin de su ciclo máximo de reciclaje, momento en que las cadenas empiezan a degradarse y perder propiedades. Además, al finalizar su etapa de reciclaje, dichos plásticos podrían ser utilizados como combustible llevándose a cabo así una última valorización de los mismos. Para ello, la parte práctica de este trabajo consistirá en hallar el poder calorífico (PC) de un mismo plástico tras varias etapas de reciclaje y se efectuará su comparación con el mismo PC del material sin reciclar. Unos valores similares de PC permitirían llevar a cabo una valorización más en el ciclo de vida del plástico. Además, si fuera posible su utilización como combustible, también se estudiará qué manera sería la más óptima de utilizarlo.

2.8-PODER CALORÍFICO

El poder calorífico de un combustible se define como la cantidad de energía que se desprende en una reacción de combustión para elevar la temperatura un grado con una masa de valor la unidad, habitualmente un quilogramo. En gases en vez de masa se considera volumen (m^3).

Esta energía liberada es igual a la energía que mantenía unidos a los átomos en el combustible menos la energía utilizada para dar lugar a nuevos productos, generalmente gases formados en la combustión. En este contexto, la reacción de combustión debe ser completa; por lo tanto, siempre dará lugar a productos como el vapor de agua y el dióxido de carbono (H_2O y CO_2).

Se distinguen dos tipos de poder calorífico en función del tipo de medida que se utiliza, dando lugar al Poder Calorífico Superior (PCS) y al Poder Calorífico Inferior (PCI):

-Poder Calorífico Superior es aquella cantidad de calor que se desprende en la combustión completa de 1kg de combustible cuando el vapor de agua se encuentra condensado y se puede contabilizar, es decir, se tiene en cuenta el calor liberado en el cambio de fase del agua.

-Poder Calorífico Inferior es aquella cantidad de calor que se desprende en la combustión completa de 1 kg de combustible, pero esta vez sin contar la parte correspondiente al calor latente del vapor de agua en la combustión, es decir, no hay cambio de fase y el agua se expulsa como vapor.

En las aplicaciones industriales las temperaturas suelen ser muy elevadas con lo que el agua liberada como producto en las combustiones no llega a condensar, no utilizando así el calor desprendido en su cambio de fase; por lo tanto, se considera que se aprovecha el PCI, aunque cada vez más se están utilizando calderas de condensación las cuales si aprovechan este calor liberado utilizando el PCS.

En conclusión, se puede decir que el PCS es aquel en que se libera todo el calor posible de la combustión tanto el producido por la reacción como el producido por el cambio de fase del agua, mientras que el PCI es el calor que verdaderamente es aprovechado en la mayoría de aplicaciones, siendo calor neto que se libera.

2.9-CALORIMETRÍA

La calorimetría es la ciencia que mide el calor de las diferentes reacciones, llamándose calor a la cantidad de energía que se libera en las reacciones químicas. El primer químico que introdujo una distinción entre calor y temperatura es Joseph Black, que su vez también fue el que introdujo los conceptos de calor específico y calor latente relacionado con los cambios de estado.

Tras estas definiciones, fueron surgiendo otros conceptos los cuales son muy importantes en la actualidad en termodinámica. Se definen los siguientes términos:

-Calor específico o capacidad calorífica específica. Se define como la magnitud física que establece la cantidad de calor que se debe suministrar a una unidad de masa de una sustancia para poder elevar su temperatura en una unidad. Esta magnitud se mide en $J/ kg \cdot ^\circ K$.

-Calor latente. Magnitud física la cual se define como la energía necesaria para que una sustancia pueda cambiar de fase, ya sea el cambio de cualquier estado de fase. Durante los cambios de fase no se produce un cambio de temperatura. El calor latente se mide en J/ kg .

Para poder medir el calor se utilizan los llamados calorímetros. Su primer diseño fue ideado por LaPlace y Lavoisier con la finalidad de poder determinar el calor liberado en la fusión del hielo. En la actualidad se distinguen varios tipos de calorímetros según sea la experiencia a presión constante o a volumen constante, aunque el contenedor es en ambos ensayos adiabáticos. Los ensayos se realizan con un recipiente sumergido en un baño de agua agitada constantemente, un termómetro y una fuente de alimentación. Durante los ensayos se mide el aumento de temperatura que experimenta el agua y así se puede determinar el poder calorífico de la combustión de una sustancia conocida su masa.

3- EL POLIPROPILENO (PP)

3.1- ESTRUCTURA MOLECULAR

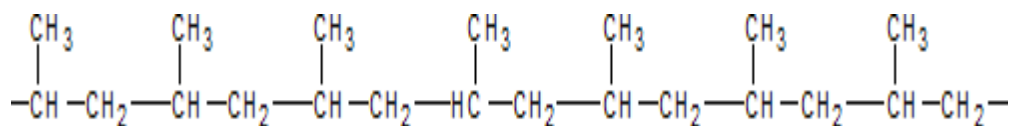
El polipropileno es un termoplástico que empezó a utilizarse en la industria hacia la mitad del siglo XX, alrededor de 1950, debido a que diversos grupos de investigación se encontraban trabajando en la polimerización de diferentes compuestos, entre ellos el etileno y el propileno. A raíz de esos estudios surge de forma simultánea en diferentes laboratorios la polimerización del PP.



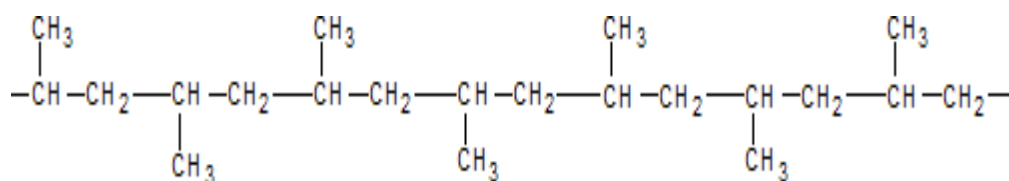
Figura 3.1. Polimerización del PP a partir del propileno. Estructura molecular del polipropileno.
Fuente: polymer science learning center (pslc).

El PP se clasifica dentro de la familia de las poliolefinas y su estructura hace que se clasifique como un polímero vinílico, es decir, un polímero cuya cadena principal está formada por átomos de carbono. La característica del PP consiste en que en uno de los carbonos de la unidad monómera hay un grupo de metilo (CH_3); concretamente, tal como se observa en la figura 3.1, cada dos átomos de carbono hay un grupo de metilo ramificado. En función de la distribución en el espacio de la cadena de los grupos de metilo se pueden obtener diversas formas de polipropileno, las cuales presentan diferentes propiedades:

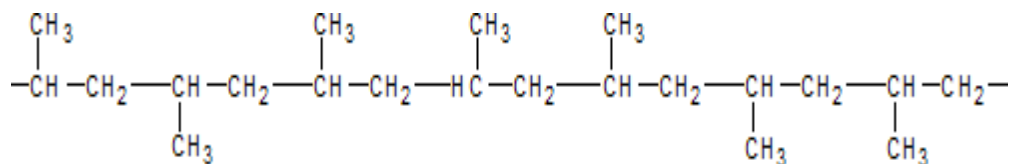
-Cadena isostáctica



-Cadena sindiotáctica



-Cadena atáctica



Como se puede ver, la distribución de los grupos de metilo es diferente a lo largo de la cadena. A nivel de fabricación el polipropileno isotáctico es el más habitual ya que los grupos de metilo se sitúan siempre en el mismo lado de la cadena polimérica; esta regularidad le otorga un elevado grado de cristalinidad. En el polipropileno sindiotáctico los metilo se colocan de manera alterna en la cadena principal, el cual se consigue mediante un proceso de catálisis por metaloceno. En el polipropileno atáctico los grupos de metilo se ordenan espacialmente de forma totalmente aleatoria, de manera que su forma final dependerá de los procesos de catálisis empleados. Por último, cabe indicar que en la actualidad nuevos procesos catalizadores hacen posible otras configuraciones como puede ser el polipropileno hemi-isotáctico.

3.2-PROPIEDADES FÍSICAS DEL PP

En la tabla 3.1 se exponen las propiedades físicas del polipropileno junto con sus valores típicos.

El polipropileno se considera que es un compuesto químicamente inerte debido a su estructura estable que, además, hace que tenga unas buenas propiedades de resistencia química, exceptuando la acción de sustancias halogenadas e hidrocarburos aromáticos a elevada temperatura. Además, tiene una gran resistencia al agua, baja densidad y tiene una buena relación precio/propiedades por lo que el PP cuenta con una posición importante a nivel industrial.

El PP cuenta con una estructura ordenada que le proporciona un grado de cristalinidad; estos materiales cuentan con una resistencia mecánica y química más elevada que los polímeros amorfos. Además, estos materiales son algo más opacos, lo cual se traduce en que pueden ser tratados a temperaturas superiores, mientras que los amorfos son algo más transparentes y tienen mayor dureza y ductibilidad.

En los polímeros el punto de fusión está relacionado estrechamente con el grado de cristalinidad que posea. Por ejemplo, un polipropileno isotáctico perfecto, estructuralmente hablando, tiene una temperatura de fusión de 171°C. En cambio, los polipropilenos isotácticos que se comercializan presentan diferentes temperaturas de fusión entorno a los 160 °C debido a la presencia de cadenas atácticas; esto hace que el grado de cristalinidad disminuya y, por lo tanto, su punto de fusión al estar ligeramente relacionado con el grado de cristalinidad. Un polipropileno sindiotáctico puede llegar a fundir a unos 130°C.

Debido a su alta temperatura de fusión, el polipropileno se utiliza en aplicaciones donde se alcanzan temperaturas de trabajo altas, llegando a soportar temperaturas, en torno a los 120°C en ciclos cortos de trabajo.

Con respecto a las propiedades mecánicas, estas están relacionadas muy fuertemente con el grado de cristalinidad del material. A mayor cristalinidad, mayor rigidez y mayor capacidad de flexibilidad del polipropileno; en contra, la dureza y la resistencia al golpe disminuyen.

Tabla 3.1. Propiedades físicas del polipropileno. Fuente: “Investigación de la influencia del tipo de gas utilizado en el plasma atmosférico, en la modificación superficial del polipropileno”. Monzó Pérez M.R.

Propiedades Físicas	Valores Típicos
Poder calorífico	43-46 kJ/kg
Temperatura de fusión	163-173 °C
Ganancia de humedad	<0,1%
Calor de fusión	21 cal/g
Calor específico	0,46 cal/g·°C
Índice de oxígeno	17,4
Coefficiente lineal de expansión	$100 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
Densidad	905 kg/m ³
Índice de refracción	1,49
Conductividad térmica (20°C)	0,14-0,22 W·m/°K
Temperatura de descomposición	287 °C
Constante dieléctrica	2,25kHz
Resistividad volumétrica específica	$>10^{16} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$

3.3-LA UTILIZACIÓN DEL PP EN EL MUNDO INDUSTRIAL

El polipropileno es uno de los plásticos que mayor crecimiento está experimentando en las últimas décadas hasta el punto que se prevé que su crecimiento siga aumentando por encima de otros grandes termoplásticos de la actualidad como son el tereftalato de polietileno (PET), policloruro de vinilo (PVC) o poliestireno (PS).

El polipropileno tiene unas propiedades que lo hacen destacar frente a otros plásticos, siendo este de los más duros y de los más resistentes al calor y al agua. Gracias a su flexibilidad, el polipropileno se utiliza con la finalidad de poder crear productos de diversas formas.

Los procesos de conformado más utilizados en la actualidad son los siguientes:

- Moldeo por inyección.
- Moldeo mediante soplado de elementos huecos.
- Termoformado.
- Extrusión de perfiles, láminas o tubos
- Producción de películas, film o fibras.

En la industria, según los procesos utilizados, se fabrican diferentes tipos de polipropileno en función de la longitud de las cadenas y, por lo tanto, de su peso molecular. El polipropileno se utiliza en el sector alimenticio en forma de envases ya que es un material que no reacciona con los alimentos; también se puede utilizar en la industria farmacéutica y médica. Las propiedades mecánicas y el uso del polipropileno están definidas por, como se ha mencionado con anterioridad, el peso molecular, la polidispersividad, la distribución de la cadena o los aditivos. Las aplicaciones más habituales de este plástico son las mostradas en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Aplicaciones y ejemplos de usos del polipropileno. Fuente: elaboración propia.

APLICACIONES	EJEMPLO
AUTOMOCIÓN	
RECIPIENTES, BOTELLAS	
JUGUETES	
ENVASES DE ALIMENTOS	
FIBRAS	

En el año 2016, según un estudio de PlasticsEurope (PEMRG) junto con Conversio Market & Strategy GmbH, se produjo en todo el mundo una cantidad total de plásticos de unos 335 millones de toneladas. Además, según la tendencia actual, se espera una subida de alrededor de un 4% cada año. Por lo que respecta al Polipropileno, en 2016 se producían según un estudio de Statista un total de 73,8 millones de toneladas, lo que equivale a un total del 22% del mercado de plástico, considerándose así uno de los plásticos más utilizados en el mercado. Se espera que en los próximos años este plástico tenga un crecimiento algo mayor que el resto.

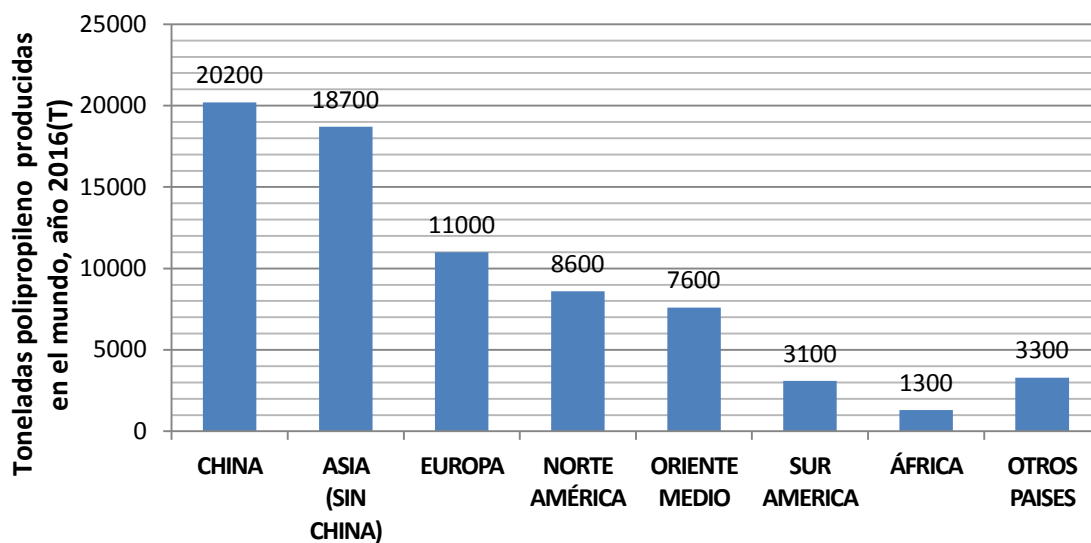


Figura 3.2. Demanda de polipropileno según regiones en el año 2016. Fuente: statista.

En el mundo hay muchas empresas que se dedican a la explotación del polipropileno con fines comerciales, como pueden ser: Isplen(Repsol), Appryl(ATO), Daplen(PCD) o EltexP(Solvay).

En este TFG se analizará la evolución del contenido energético de un polipropileno. La elección de este termoplástico queda justificada, tal como se ha indicado, por ser uno de los más utilizados en la actualidad.

4-DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se procederá a describir todo lo relacionado con la parte experimental desde los equipos utilizados, hasta los materiales y reactivos que se han necesitado para llevar a cabo las experiencias. Además, también se describirá la metodología empleada para hallar el poder calorífico, la humedad, las cenizas, el contenido de volátiles y la pérdida de masa en cada uno de los ciclos de los materiales plásticos.

4.1-EQUIPOS E INSTRUMENTACIÓN

En primer lugar, se describirán todos los equipos que han sido utilizados en el laboratorio para averiguar las diferentes propiedades de las sustancias y materiales plásticos que se describirán posteriormente.

4.1.1-BOMBA CALORIMÉTRICA

La bomba utilizada está fabricada por la empresa PHYWE cuyo modelo es el 04403-00, (Figura 4.1) en el interior de la cual se produce la combustión de los elementos sólidos evaluados en unas condiciones de alta presión de oxígeno.

Seguidamente, se describen las diferentes partes de la bomba calorimétrica, la cual está formada por 12 elementos que la hacen funcionar. El aparato está formado por dos partes completamente independientes que son el contenedor, el cual es llenado de oxígeno a alta presión, y la tapa que es capaz de cerrar herméticamente el aparato gracias a la ayuda de un cierre de tipo abrazadera que conecta perfectamente con la unión de ambos elementos. El circuito eléctrico que incorpora está formado por dos conectores de 4mm unidos a dos electrodos de níquel donde se conectará el hilo de ignición. Unida a uno de los electrodos se encuentra la sujeción del crisol donde se colocará la muestra. Por último, en la tapa hay dos elementos relacionados con el sistema de llenado y vaciado de la bomba que son las válvulas; una de ellas es una válvula de regulación y la otra es un conector rápido, la cual se conecta a la bala de oxígeno directamente para su llenado y es por donde se desaloja el oxígeno cuando la experiencia se ha acabado abriendo cuidadosamente la válvula de regulación.



Figura 4.1. Bomba calorimétrica usada en los ensayos. Fuente: PHYWE.

4.1.2-VASO DEL CALORÍMETRO

El vaso del calorímetro está fabricado también por la empresa PHYWE (figura 4.2) .Se trata de un accesorio de la bomba, cuyo modelo es el 04402-00, el cual consiste es un vaso Dewar, recipiente diseñado para proporcionar aislamiento térmico y así disminuir las pérdidas

de calor por convección, conducción o radiación. Está formado por un recipiente y una tapa donde se coloca la bomba. El recipiente tiene una capacidad de 1,2 L y la tapa consta de varios agujeros de distintos diámetros para colocar la bomba y la sonda de temperatura. Como se puede observar en la imagen, el vaso es transparente para poder distinguir diferentes tipos de reacciones en su interior. Este vaso tiene una base firme la cual se coloca sobre un agitador electromagnético que hace girar la barra magnética para agitará el agua con un régimen permanente a una velocidad fija manteniendo así una temperatura uniforme. En la reacción de combustión se libera calor, el cual hará incrementar la temperatura del agua contenida en el vaso del calorímetro.



Figura 4.2. Calorímetro usado en los ensayos. Fuente: PHYWE.

4.1.3-AGITADOR ELECTROMAGNÉTICO

En los ensayos se ha utilizado un agitador electromagnético que tiene funciones de calentador y de regulación de velocidad de 60 a 1600 rpm. Se utiliza este tipo de agitador debido a su base la cual da estabilidad al proceso de experimentación, aunque su función de calefacción no se utiliza para no producir errores en la toma de medidas durante la parte de muestreo.

El agitador se utiliza con la siguiente función: es el encargado de, como indica su nombre, agitar el agua mediante una barra magnética introducida en el interior del vaso de Dewar. Se induce mediante un motor eléctrico un campo magnético senoidal con una velocidad constante el cual hace girar la barra magnética a una velocidad constante debido a su inducción. Durante los ensayos se ha fijado una velocidad de unas 700 rpm, la cual permite medir la temperatura sin problemas.

El funcionamiento del agitador es el siguiente:

- Una vez la bomba calorimétrica está en el interior del vaso, se introduce la barra magnética en el mismo.
- El vaso se coloca sobre la base del agitador electromagnético.
- Se coloca el agitador al sistema eléctrico y se va regulando la velocidad; inmediatamente la barra magnética comenzará a girar creando un “torbellino” muy moderado que será capaz de establecer una temperatura uniforme y que, por lo tanto, ayudará en la recogida de datos de temperatura.



Figura 4.3. Agitador electromagnético utilizado en los ensayos. Fuente: elaboración propia.

4.1.4-SENSOR DE TEMPERATURA Y EQUIPO DE MEDIDA

Para la medición la de temperatura se ha utilizado un equipo de la marca Neoptix, concretamente el llamado Fiber Optic Temperature Sensor modelo T1. Este modelo está diseñado especialmente para uso general en laboratorios y aplicaciones industriales. Su tecnología se basa en sensores de temperatura ópticos, es decir, se basa en la interacción entre la luz y la materia para determinar las diferentes propiedades de esta. Así pues, se obtiene la temperatura del líquido utilizado en el ensayo (agua en este caso).

Durante los ensayos el tiempo de respuesta debe ser elevado ya que cada pocos segundos ha de efectuar una toma de dato. El sensor de temperatura utilizado tiene un tiempo de respuesta según el fabricante de 500 milisegundos, con lo que se actualiza la medición de manera bastante aceptable. El rango de temperatura es de -270 a $+250$ °C y su precisión es de $\pm 0,1$ °C.

Por último, la cubierta exterior del sensor está hecha de Teflon PTFE puro con un diámetro de 1,15 milímetros. Tiene una longitud estándar de 2 metros con un conector ST.

El sensor que se ha utilizado es un termómetro de fibra óptica de la misma marca modelo Neoptix Reflex. El equipo permite la conexión de varios sensores a la vez, aunque en nuestro caso solo utilizaremos un canal en cada medición. Como en el sensor, este aparato satisface tanto actividades de laboratorio como del entorno industrial.

El sistema de funcionamiento se basa en un algoritmo que lanza señales de manera que es capaz de proporcionar mediciones repetibles y reproducibles. El equipo dispone de una alta precisión y de una alta sensibilidad de $\pm 0,01$ °C de manera que lo convierten en un equipo válido para la práctica.

El incremento de temperatura del agua ubicado en el vaso del calorímetro permitirá determinar el poder calorífico del sólido que combustiona en la bomba calorimétrica.



Figura 4.4. Equipo de medición de temperatura y sensor utilizado en los ensayos. Fuente: elaboración propia.

4.1.5-FUENTE DE ALIMENTACIÓN

Se utiliza una fuente de alimentación conectada a la bomba calorimétrica mediante dos conectores que están unidos a los electrodos de níquel. La polaridad del circuito es indiferente. Los conectores a su vez están en contacto con el material del cual se quiere determinar su poder calorífico mediante un hilo de ignición. De esta manera el circuito eléctrico se cerrará pudiendo iniciarse así la combustión del material.

En primer lugar hay que transformar la corriente alterna de cualquier sistema eléctrico que está situado en las instalaciones a corriente continua. Para eso se utiliza una fuente de alimentación. En las experiencias se ha utilizado una fuente LENDHERMACK DC POWER SUPPLY HY30030D (figura 4.5). En los ensayos, para que se produzca la ignición del material a combustionar, se ha de aplicar una tensión constante no inferior a 15V.

Una vez introducida la bomba calorimétrica en el vaso del calorímetro y tras esperar a que se estabilice la temperatura del agua, se conecta la fuente de alimentación y se ajusta la tensión al valor deseado, siempre superior a 15 V. Para los ensayos efectuados con un mismo material, la tensión fijada debe de ser siempre la misma para que las experiencias sean lo más parecidas posible.



Figura 4.5. Fuente de alimentación usada en los ensayos. Fuente: elaboración propia.

4.1.6-ELEMENTOS PARA PRENSAR

Es muy importante que el tamaño de los granos de las sustancias a ensayar sea lo más pequeño posible de manera que se facilita la combustión. Con un tamaño de grano grande la combustión no llega a ser lo eficaz que debería, siendo algo inestable en la toma de datos de temperatura. Por ello, en primer lugar se debe machacar la sustancia con un mortero (figura 4.6) para reducir el tamaño de las partículas. Una vez reducido el tamaño del grano, se introduce en la prensa (figura 4.7) el polvo obtenido y por la ranura se coloca el hilo de ignición de manera que una vez prensada la sustancia el hilo se sitúe lo más cercano al centro de la pastilla; así, la combustión se expande lo más simétrica posible en ambos lados de la sustancia. Para evitar pérdidas de sustancia se utiliza un embudo para hacer caer el polvo sobre el orificio de la prensa. Una vez ya colocado el hilo se inicia una presión con los dedos sobre el elemento prensador, pero sin ser suficiente para compactar la pastilla. Por ello, para aumentar la presión sobre las sustancias se ha utilizado un sargento de mano (figura 4.7), el cual sí ejerce suficientemente presión y más accesible que otros equipos como puede ser un torno de mesa



Figura 4.6. Mortero utilizado para disminuir el tamaño de partícula de las sustancias. Fuente: elaboración propia.



Figura 4.7. Elementos de la prensa. Fuente: elaboración propia.



Figura 4.8. Sargento de mano utilizado para ayudar a compactar. Fuente: elaboración propia.

4.1.7-BALANZA ANALÍTICA

La medición de la masa de los diferentes materiales a ensayar se ha hecho mediante una balanza analítica Sartorius (figura 4.9), la cual permite para pesar hasta 120 g máximo, con una precisión de $\pm 0,0001$ g, con lo que es suficiente para pesar pastillas de 0,4 g. Para medir correctamente sin ensuciar el equipo un utiliza el vidrio de reloj (figura 4.10) el cual, una vez tarado nos garantiza una masa bastante próxima a la ideal.

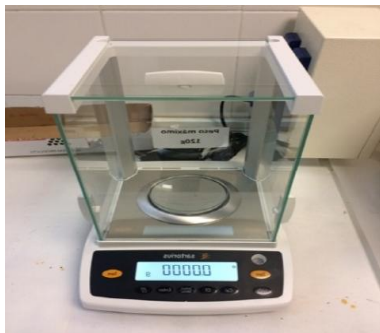


Figura 4.9. Balanza analítica SARTORIUS.
Fuente: elaboración propia.

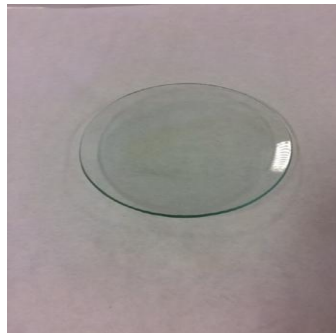


Figura 4.10. Vidrio de reloj.
Fuente: elaboración propia.

4.1.8-BALA DE OXÍGENO Y MANORREDUCTOR

Como ya se ha mencionado con anterioridad, para que se dé una situación de combustión completa en ausencia de otros reactivos, los cuales pueden influir en la eficiencia de esta, se debe llenar la bomba calorimétrica con oxígeno a una alta presión. Mediante el conector rápido y un tubo de presión, se conecta la bala con la bomba de manera que se produce el llenado siempre que se abra la válvula de regulación de ambos equipos.

Durante el llenado hay que tener especial cuidado ya que las altas presiones con las que se trabaja pueden ser peligrosas tanto para nosotros mismos (pueden provocar grandes fuerzas de manera que salgan objetos disparados y puedan dañarnos) como para los equipos (pueden estropear cierres, válvulas...). Por lo tanto es muy importante el uso de abrazaderas que sujeten fuertemente el tubo, y tanto a la bala de oxígeno como a la bomba calorimétrica, al igual que tener los equipos bien sujetos y así evitar estos accidentes debido a que durante el llenado de la bomba el oxígeno tiene una presión de 7,5 bar, la cual puede resultar realmente peligrosa.

Por otro lado, la bala de oxígeno está conectada a un manurreductor, el cual permite regular la presión de salida del gas.

4.1.9- CAMPANA DE EXTRACCIÓN DE HUMOS

Es de gran importancia utilizar esta campana para extraer los gases producidos durante la combustión en el interior de la bomba calorimétrica ya que los humos generados pueden ser tóxicos para todo aquel que lo inhale. También es necesaria la campana para manipular el ácido benzoico y el naftaleno que son dos sustancias tóxicas que no conviene inhalar durante el tiempo de trabajo con ellas. Por lo tanto, se trabajará con la campana en dos situaciones; cuando se manipulen el ácido benzoico y el naftaleno, y cuando se liberen los gases después de la combustión (al abrir la bomba calorimétrica).

Según el fabricante de la bomba calorimétrica, en sus normas de usos enuncia que es muy importante que *"al final del ensayo, cuando la reacción haya terminado, se compruebe que la bomba calorimétrica se haya enfriado. Una vez ocurra esto se abra la válvula. No se permite que los gases se liberen al medio ambiente. Al finalizar, se recomienda que la*

evacuación de los gases de combustión se realice en una campana de extracción de gases” (PHYWE, 2017).

En el laboratorio se dispone de una campana (figura 4.10) cuyo principal objetivo es controlar la exposición a todo tipo de elementos gaseosos, polvos y aerosoles, tóxicos o inflamables.



Figura 4.11. Campana de extracción de gases usada en el laboratorio. Fuente: elaboración propia.

4.1.10-HORNO DE MUFLA

Para poder simular de la manera más real un ciclo de reciclaje dentro de nuestras posibilidades se utilizó un horno de mufla de la marca Nabertherm modelo LH 216/12 SW (figura 4.11), el cual puede trabajar en un rango de temperaturas de 0 a 1300 °C. Se trata de un horno eléctrico el cual aumenta su temperatura mediante la aportación de calor con resistencias eléctricas colocadas sobre las paredes de la cámara la cual se encuentra totalmente aislada con placas cerámicas (material refractorio) de manera que se establece un aislamiento con el exterior total.

El modo de funcionamiento es sencillo: el horno dispone de un controlador que permite programar varias rampas de temperatura vs tiempo. A partir de ahí, se establecen los criterios a seguir en cuanto a temperatura y se pone en marcha el horno. Este dispone de una chimenea por donde expulsa los gases generados y de un sistema de aireación el cual permite controlar de manera gruesa la circulación de aire en el interior del horno, pudiendo haber o no.

Durante los ensayos se trabajará a temperaturas de 230°C y 900°C según el tipo de ensayo que se esté realizando: simular un ciclo de reciclado o el ensayo de volátiles y cenizas, respectivamente.



Figura 4.12. Horno de mufla utilizado. Fuente: Nabertherm.

4.1.11-ESTUFA DE SECADO

Por último, queda por describir la estufa de secado. Este equipo se ha utilizado con la finalidad de poder disminuir al máximo el grado de humedad del plástico utilizado y así obtener un dato sobre ello, ya que el grado de humedad del material puede influir a la hora de la utilización de un proceso de valorización energética.

Para ello, se ha utilizado la estufa que se encuentra en el laboratorio. Esta estufa es de la marca RAYPA®, cuyo modelo es un DRYING OVER, es decir, de secado. Este equipo tiene un rango de temperaturas desde los 0°C hasta los 250 °C. En su interior, la cámara se encuentra dividida por estantes donde se pueden colocar varias muestras de material a la vez. El incremento de temperatura se hace mediante la utilización de resistencias eléctricas.

Durante los ensayos de humedad, se ha utilizado este equipo a una temperatura de 105 °C, que es la temperatura que se considera para hallar la humedad de los materiales, el tiempo que las muestras estaban dentro de la estufa era de un total de 1 hora.



Figura 4.13. Estufa de secado utilizada. Fuente: elaboración propia.

4.2-MATERIALES

En este apartado se describirán los materiales utilizados en la experiencia diseñada.

4.2.1 HILO DE IGNICIÓN

El hilo de ignición utilizado ha sido suministrado nuevamente por la empresa PHYWE, cuya denominación es la siguiente: PHYWE 06104-00. Su diámetro es de 0,2 mm y tiene una resistencia de 4Ω/m. La función del hilo es la de atravesar el material ensayado con una corriente eléctrica de manera que pueda favorecer el inicio de la combustión; una vez empezada la combustión, este hilo se funde fácilmente debido al calor de la combustión y de la corriente que pasa por él.



Figura 4.14. Hilo de ignición usado.
Fuente: elaboración propia.

Según la norma UNE-EN 14918:2011, el material de este hilo debe ser platino, una aleación níquel-cromo o cualquier otro metal que cumpla con un comportamiento térmico adecuado y semejante en la combustión. El hilo que se ha utilizado en los ensayos es de hierro.

4.2.2-PLÁSTICOS UTILIZADOS: POLIPROPILENO

El plástico utilizado, como ya se ha dicho anteriormente, es el polipropileno. El polipropileno que se ha utilizado para los ensayos está fabricado por la empresa SABIC®. Se trata de un plástico de alta cristalinidad apto para la inyección con moldeo de manera motriz. El modelo de este PP es PP CX03-81, el cual enuncia la empresa fabricante que tiene un buen balance entre la capacidad térmica, la estabilidad, la rigidez y la fluencia. Sus propiedades han estado descritas en el apartado 3 de la Memoria descriptiva. Este material cumple las especificaciones de calidad aceptadas en la norma ISO9001.

Los datos del PP CX03-81 se exponen en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Propiedades del PP CX03-81. Fuente: Material Data Center.

PROPIEDADES	VALORES TÍPICOS
Densidad	905 kg/m ³
Temperatura de trabajo	230 °C
Contracción posterior al moldeo	1,6%
Estabilidad al calor	95°C
Estabilidad radiación UV	Sí

Este polipropileno se ha ido fundiendo sucesivamente de manera que han efectuado ciclos desde material virgen hasta material con 5 ciclos de reciclado. En cada ciclo se ha ensayado con él de manera que se han llegado a obtener datos de cada uno de sus ciclos de reciclaje.



Figura 4.15. Evolución física de PP virgen y reciclado. Fuente: elaboración propia.

4.3- REACTIVOS PARA EL ENSAYO DEL PODER CALORÍFICO

En este apartado se describen los reactivos que son necesarios para poder llevar a cabo la determinación del poder calorífico.

4.3.1- ÁCIDO BENZOICO

El ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) es un denominado ácido carboxílico aromático; su estado en condiciones normales es sólido con un color blanquecino y un ligero olor.

Esta sustancia es la que indica el fabricante para la calibración de la bomba calorimétrica y está suministrada por PANREAC (Barcelona, España). El objetivo de este ácido es el de poder obtener la capacidad calorífica de la bomba calorimétrica según la norma UNE-EN 14918:2011 la cual establece este compuesto como referencia al conocerse su entalpía y estar formado únicamente por C, H y O.

Las propiedades del producto más relevantes son las siguientes:

-Nº CAS 65-85-0, Nº RTECS DG0875000, Nº ISC 0103, Código NFPA: H 2; F 1; R 0;

-Peso molecular: 122,1 g/mol.

-Entalpía de combustión: -3231,5 kJ/mol.

-Punto de ebullición y fusión: 249°C y 122°C, respectivamente.

-Punto de inflamación: 121°C.

-Temperatura de autoignición: 570°C.

-Densidad: 1,27 g/cm³.

-Riesgos: esta sustancia puede ser absorbida por inhalación y digestión. Puede afectar a los ojos irritándolos, la piel y el aparato respiratorio. Puede llegar a producir una sensibilización de la piel tras un reiterado contacto.

Se puede manipular fácilmente y no hay ningún tipo de riesgo tóxico si se hace de manera correcta.

4.3.2- NAFTALENO

El naftaleno ($C_{10}H_8$) está formado únicamente por C e H siendo un hidrocarburo aromático con una apariencia de cristales incoloros y un olor característico. Se trata de un compuesto no soluble en agua, pero sí en muchos disolventes orgánicos.

De nuevo, este reactivo se utilizará para poder para comprobar la correcta calibración de la bomba calorimétrica y poder continuar con los ensayos de manera que se sepa que los resultados sean correctos.

La empresa suministradora vuelve a ser PANREAC; la calidad del reactivo y las características más importantes de este producto son estas:

- Nº CAS 91-20-3, Nº RTECS QJ0525000, Nº ICSC 0667, Código NFPA: H2; F2; R0;
 - Peso molecular: 128,18 g/mol.
 - Entalpía de combustión teórica: -5153 kJ/mol.
 - Punto de ebullición y fusión: 218°C y 80°C, respectivamente.
 - Punto de inflamación: 80°C.
 - Temperatura de autoignición: 540°C.
 - Densidad: 1,16 g/cm³.
 - Riesgos: el reactivo se puede absorber por vía respiratoria, a través de la piel y por digestión. Su temperatura de evaporación (20°C) puede hacer que alcance una concentración en aire bastante nociva. Afecta a la sangre dando lugar a lesiones en las células como la hemólisis. La ingestión de esta sustancia puede producir la muerte. Es posiblemente carcinógena para los seres humanos.
- Si se trata con prudencia y siguiendo normas de actuación no tiene por qué ser peligrosa.

4.3.3- OXÍGENO

El oxígeno es el uno de los reactivos que hace falta para llevar a cabo la combustión completa de una sustancia. Este reactivo se encuentra, como ya se ha descrito con anterioridad, en una bala de gas a alta presión la cual puede abastecerlo con ayuda de un manorreductor. El oxígeno ha sido suministrado por AIR LIQUID mediante una bala de 200 bar de capacidad.

Las características del oxígeno son las siguientes:

- Nº 7782-44-7, Nº RTECS RS2060000, Nº ICSC 0138, Código NFPA: H 2; F 1; R 0;
- Peso molecular: 32,0 g/mol.
- Punto de ebullición y de fusión: -183 °C y -218,4 °C, respectivamente.
- Solubilidad en agua (ml/100 ml) a 20°C : 3,1.

-Riesgos: se puede absorber por inhalación. Altas concentraciones del compuesto en el ambiente puede irritar el sistema respiratorio, afectar al sistema nervioso central e irritar los ojos.

4.4- METODOLOGÍA DE TRABAJO

4.4.1- OBTENCIÓN DEL MATERIAL RECICLADO

Para obtener el PP reciclado, la granza virgen se fundirá en un horno de mufla, sometiéndose a diversos ciclos de fundición. En total se repetirá este proceso hasta 5 veces. El proceso de fundición consiste en lo siguiente:

-En primer lugar, se han tomado muestras de 12,5 g de polipropileno virgen, en total 5 muestras (una para cada ciclo de reciclado); por lo tanto, en total se han utilizado unos 62,5 g los cuales tienen un cierto margen de error, para poder contar con material suficiente.

-Una vez preparadas las muestras se colocan en cápsulas de porcelana y se procede a meterlas en el horno de mufla para someterlas a un proceso de fundición, el cual consiste en elevar la temperatura escogida al encontrarse en una posición intermedia entre la de fusión y la de degradación del material, sobre 170 y 283°C, respectivamente, además de ser la temperatura indicada por el fabricante del polipropileno para facilitar su moldeo.

-Se deja el horno a 230 °C durante 15 minutos y se deja enfriar las muestras.

-Antes de que se enfríen por completo, se manipulan las muestras con el fin de obtener unos trozos de polipropileno que sean de utilidad para los ensayos de la bomba calorimétrica.

-A continuación se pesan las muestras para determinar si durante el proceso de fundición se ha producido pérdida de masa.

-Se repite el proceso para 4 de las muestras, luego para 3 de ellas, más tarde para 2 y de nuevo para 1 de ellas.

-Por último, las muestras recicladas se almacenan en frascos y se les asigna un nombre: C1, C2, C3, C4 y C5, correspondiente al primer, segundo, tercero, cuarto y quinto ciclo de reciclado, respectivamente.

4.4.2- DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO

La metodología a seguir en los ensayos será la siguiente. En primer lugar, se realizará la calibración de la bomba calorimétrica de manera que sea posible determinar el valor del poder calorífico del material propuesto. En la bomba se puede determinar el PC debido a que se hace el ensayo a volumen constante, de manera que se pueden obtener datos para su cálculo.

Para calibrar la bomba se necesitarán dos ensayos diferentes, pero con la misma metodología. En primer lugar, la combustión del ácido benzoico permitirá calibrar el aparato y,

en segundo lugar, la combustión del naftaleno permitirá calcular su poder calorífico, para compararlo con el valor teórico y comprobar así que la calibración efectuada es correcta.

Tanto en la calibración como en las posteriores combustiones la metodología a seguir es la misma. En primer lugar, se deberá reducir el tamaño del grano en elementos lo más pequeños posible si su estado se encuentra en polvo, para así obtener granos que se puedan compactar fácilmente. Para ello, se utilizará un mortero. Una vez hecho esto se pesará la masa correspondiente (entre 300-400 mg) y se procederá a compactar, si fuese necesario, en pastillas, colocando el hilo de ignición lo más cercano al posible centro para favorecer la combustión en el caso de las pastillas. Una vez hecho esto, se coloca el material en el crisol facilitado por PHYWE y se coloca en el soporte de la bomba, se establece el circuito eléctrico con el hilo y se cierra la bomba fuertemente. Acabado esto, se llena de oxígeno la bomba y se sumerge en agua destilada agitada. Con todo listo se procederá a la combustión conectando la fuente de alimentación. Por último, se determinará mediante el termómetro la temperatura del agua y se irá tomando medidas cada cierto tiempo. Este procedimiento se repetirá con cada material tres veces para poder obtener una media del PC lo más real posible.

Se debe tener en cuenta que el agua no absorbe todo el calor de la combustión, debido a que la bomba también lo absorbe, o que el hilo también emite calor, entre otros como puede ser la formación de diversas sustancias procedentes de los reactivos. Aplicando la Primera Ley de la Termodinámica en una combustión a volumen constante, se puede calcular el PC de un compuesto a través de la siguiente ecuación:

$$PC = \frac{C_{vs} \Delta T - e_1 - e_2}{M_c} \quad (4.1)$$

donde C_{vs} es el valor medio de la capacidad calorífica del sistema bomba calorimétrica en J/°C, ΔT es el incremento de temperatura registrado en el agua, PC es el poder calorífico del compuesto en J/g y M_c es la masa de plástico con la que realizaremos el ensayo. Los términos e_1 y e_2 consisten en lo siguiente: e_1 es el calor desprendido por la formación de óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre, mientras que e_2 es el calor desprendido por el hilo de ignición que será igual a la masa (m) por el calor de combustión (q), ambos parámetros e_1 y e_2 en J/g.

$$e_2 = m \cdot q \quad (4.2)$$

4.4.3- DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN HUMEDAD, VOLÁTILES Y CENIZAS

Además de obtener el PC de cada uno de los materiales, se determinará su grado de humedad y su contenido en volátiles y cenizas.

Para ello se procederá del siguiente modo:

-Se tomará unos 3 g de cada muestra en una cápsula de porcelana y otros tantos en un crisol.

-Se introducen en una estufa a 105 °C durante 15 minutos y a continuación se extraen, se dejan enfriar y se pesan. A esta temperatura se elimina la humedad de la muestra, la cual se determina de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ humedad} = \frac{m_o - m_{de}}{m_o} \cdot 100 \quad (4.3)$$

donde m_o es la masa inicial de muestra y m_{de} es la masa después de pasar por la estufa.

-Se introduce la cápsula y el crisol (ahora con tapa) en el horno de mufla a 900 °C durante 7 minutos. A continuación se dejan enfriar, se extraen y se pesan. A esta temperatura se produce la combustión de la muestra de la cápsula, quedando las cenizas; en cambio, en el crisol, al estar tapado, solo se eliminan los volátiles.

$$\% \text{ cenizas} = \frac{m_{dm}}{m_o} \quad (4.4)$$

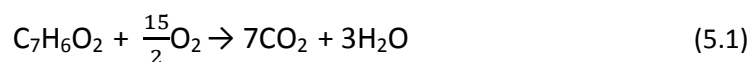
$$\% \text{ volátiles} = \frac{m'_{de} - m'_{dm}}{m'_{o}} \quad (4.5)$$

donde m_{dm} es la masa después de pasar por la mufla en el caso de la cápsula, y m'_{de} y m'_{dm} son las masas después de pasar por la estufa y después de pasar por la mufla, respectivamente, en el caso del crisol.

5- RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1- CALIBRACIÓN DE LA BOMBA CALORIMÉTRICA

Con todo el equipo preparado se procede con la parte experimental de acuerdo con lo descrito en la metodología de trabajo (apartado 4.4 de la memoria descriptiva). Una vez realizada, nos permitirá hallar la capacidad calorífica de todo el sistema (C_{cal}), es decir, gracias a esto se puede calibrar el equipo. El fabricante de la bomba utilizada recomienda usar ácido benzoico ($C_7H_6O_2$) una sustancia de la cual se sabe su entalpía de combustión estándar, siendo esta de un valor de 26475,5 J/g, siempre que sea una combustión completa. Si se considera que la combustión es completa se produce la siguiente reacción:



Dicha combustión se tiene lugar en el interior de la bomba calorimétrica que es capaz de absorber todo el calor liberado por la reacción, y mediante el incremento de la temperatura (ΔT) del agua del calorímetro se puede calcular la entalpía de la misma (q_{total}). El calor que se libera se halla mediante la siguiente fórmula:

$$q_{total} = C_{cal} \cdot \Delta T \quad (5.2)$$

Reordenando la ecuación se obtiene la capacidad calorífica del sistema (C_{cal}) en J/°C:

$$C_{cal} = \frac{q_{total}}{\Delta T} \quad (5.3)$$

Esta ecuación relaciona el calor liberado por la reacción de combustión en el interior de la bomba con el incremento de temperatura, considerando las temperaturas iniciales y finales de la manera que las establece el fabricante de la bomba.

El calor liberado por la combustión se puede obtener de manera experimental mediante una correlación en la que se tiene en cuenta todas las sustancias que interactúan de alguna manera en la reacción, como puede ser el hilo de ignición (que es el que permite

iniciar la reacción) la pastilla de sustancia a evaluar (en este caso el ácido benzoico), y el aire, el cual se elimina llenando la bomba totalmente de oxígeno. Así, se tiene la siguiente ecuación:

$$q_{\text{total}} = (q_{\text{ab}} \cdot m_{\text{ab}}) + q_1 + q_2 \quad (5.4)$$

donde $q_{\text{ab}} \cdot m_{\text{ab}}$ es el calor liberado por la pastilla de ácido benzoico durante la combustión y donde los términos q_1 y q_2 son los elementos de correlación experimental citados con anterioridad, siendo q_1 es el calor liberado por el hilo de ignición que se obtiene de una manera idéntica al calor liberado por el ácido benzoico:

$$q_1 = q_{\text{hi}} \cdot m_{\text{hi}} \quad (5.5)$$

donde el término q_{hi} es un factor de combustión proporcionado por el fabricante y cuyo valor es de 5858 J/g, y m_{hi} es la masa del hilo empleado en la combustión. Por último, q_2 se relaciona con la cantidad de aire que hay en el interior de la bomba el cual es prácticamente nulo debido al llenado de oxígeno que se produce al inicio de la práctica; por lo tanto:

$$q_2 \approx 0 \quad (5.6)$$

Así pues, la ecuación para hallar la capacidad calorífica del calorímetro es la siguiente:

$$C_{\text{cal}} = \frac{q_{\text{total}}}{\Delta T} = \frac{(q_{\text{ab}} \cdot m_{\text{ab}}) + (q_{\text{hi}} \cdot m_{\text{hi}})}{\Delta T} \quad (5.7)$$

A continuación, se recuerdan los términos de la ecuación 5.7:

q_{total} = calor liberado por la reacción en J.

m_{ab} = masa de ácido benzoico utilizado en la combustión en g.

q_{ab} = calor liberado en la combustión del ácido benzoico cuyo valor es 26435,5 J/g.

m_{hi} = masa de hilo de ignición utilizado en la combustión en g.

q_{hi} = calor liberado en la combustión del hilo de ignición cuyo valor es 5858 J/g.

ΔT = incremento de la temperatura durante la combustión en °C.

C_{cal} = capacidad calorífica del calorímetro en J/°C.

En el laboratorio se han llevado a cabo tres ensayos con ácido benzoico de manera que se obtendrá una media aritmética de la capacidad calorífica del calorímetro. En la tabla 5.1 se muestran los datos que se han obtenido en cada uno de los ensayos. Concretamente, se muestra la masa de ácido benzoico, la del hilo de ignición, la temperatura inicial y final considerada y la capacidad calorífica hallada de forma experimental, tal como se describirá a continuación.

Tabla 5.1. Resumen de los ensayos efectuados para calibrar la bomba calorimétrica. Fuente: elaboración propia.

NºMUESTRA	Ácido benzoico (mg)	Hilo de ignición (mg)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Capacidad calorífica (J/°C)
M1	405,5	25,0	20,25	22,55	4724,42
M2	402,0	26,1	20,37	22,68	4666,70
M3	408,5	27,0	20,07	22,24	5049,40

En las siguientes tablas (5.2, 5.3 y 5.4) se muestran los datos de la temperatura en función del tiempo en el calorímetro. En negrita se encuentran las temperaturas iniciales y finales que se han considerado en los cálculos. A continuación de cada tabla se encuentra su respectivo gráfico (figuras 5.1, 5.2 y 5.3) donde se muestra de manera visual la evolución de la temperatura con el tiempo.

Tabla 5.2. Variación de la temperatura en el calorímetro durante la combustión de la muestra M1 de ácido benzoico en la etapa de calibración del equipo. Fuente: elaboración propia.

t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)
0	20,23	600	22,36
60	20,25	630	22,42
120	20,24	660	22,45
180	20,25	690	22,43
240	20,25	720	22,46
300	20,25	750	22,42
330	20,60	780	22,44
360	20,87	810	22,50
390	21,21	840	22,56
420	21,52	870	22,58
450	21,75	900	22,52
480	21,95	960	22,50
510	22,12	1020	22,58
540	22,21	1080	22,57
570	22,28	1140	22,57
		1200	22,55

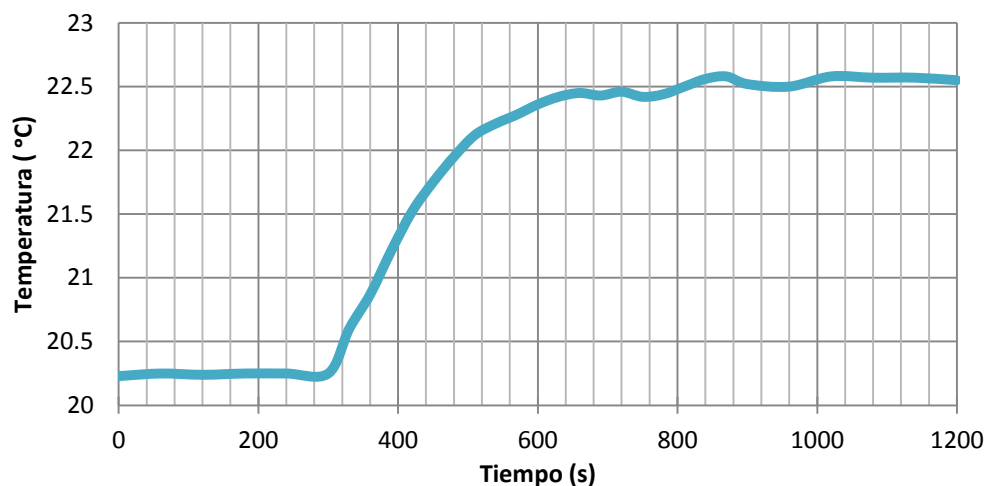


Figura 5.1. Evolución de la temperatura con el tiempo para la muestra M1 de ácido benzoico.
Fuente: Elaboración propia.

Una vez hecha la combustión y con los datos obtenidos para la muestra M1, se calcula la capacidad calorífica del calorímetro según la ecuación 5.7:

$$q_{total} = 26435,8 \cdot 405,5 / 1000 + 5858 \cdot 25,0 / 1000 = 10866,17 \text{ J} \quad (5.8)$$

$$C_{cal} = \frac{q_{total}}{\Delta T} = \frac{10866,17}{2,30} = 4724,42 \frac{\text{J}}{^{\circ}\text{C}} \quad (5.9)$$

Tabla 5.3. Variación de la temperatura en el calorímetro durante la combustión de la muestra M2 de ácido benzoico en la etapa de calibración del equipo. Fuente: elaboración propia.

t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)
0	20,32	600	22,42
60	20,34	630	22,47
120	20,36	660	22,49
180	20,36	690	22,52
240	20,37	720	22,57
300	20,37	750	22,62
330	20,54	780	22,64
360	20,74	810	22,65
390	21,01	840	22,66
420	21,3	870	22,6
450	21,57	900	22,66
480	21,81	960	22,69
510	22,03	1020	22,69
540	22,2	1080	22,71
570	22,4	1140	22,71
		1200	22,68

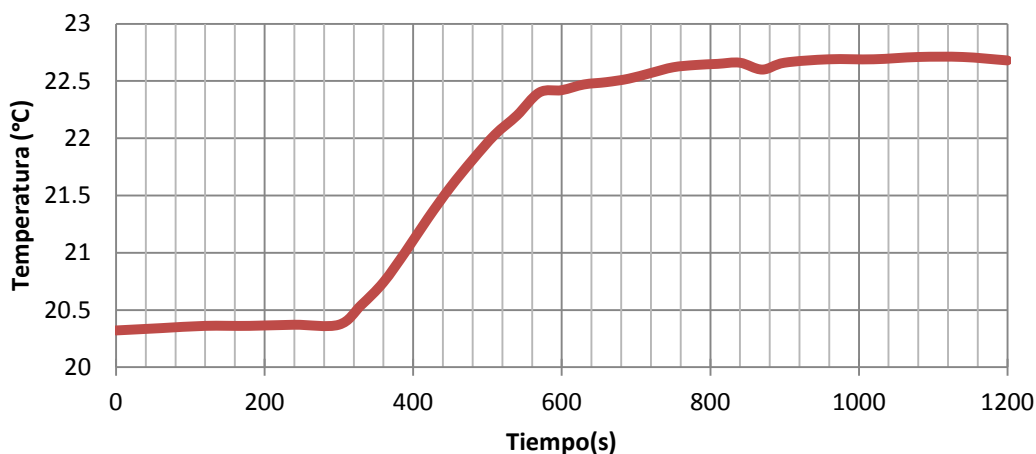


Figura 5.2. Evolución de la temperatura con el tiempo para la muestra M2 de ácido benzoico.
Fuente: Elaboración propia.

De nuevo, una vez hecha la combustión y con los datos obtenidos para la muestra M2, se calcula la capacidad calorífica del calorímetro según la ecuación 5.7:

$$q_{\text{total}} = 26435,8 \cdot 402,0 / 1000 + 5858 \cdot 26,1 / 1000 = 10780,09 \text{ J} \quad (5.10)$$

$$C_{\text{cal}} = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{10780,09}{2,31} = 4666,704 \frac{\text{J}}{^{\circ}\text{C}} \quad (5.11)$$

Tabla 5.4. Variación de la temperatura en el calorímetro durante la combustión de la muestra M3 de ácido benzoico en la etapa de calibración del equipo. Fuente: elaboración propia.

t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)
0	20,04	600	22,10
60	20,03	630	22,12
120	20,04	660	22,13
180	20,06	690	22,14
240	20,06	720	22,17
300	20,07	750	22,21
330	20,33	780	22,23
360	20,64	810	22,25
390	20,92	840	22,24
420	21,21	870	22,26
450	21,61	900	22,23
480	21,81	960	22,24
510	21,93	1020	22,26
540	22,02	1080	22,23
570	22,07	1140	22,24
		1200	22,24

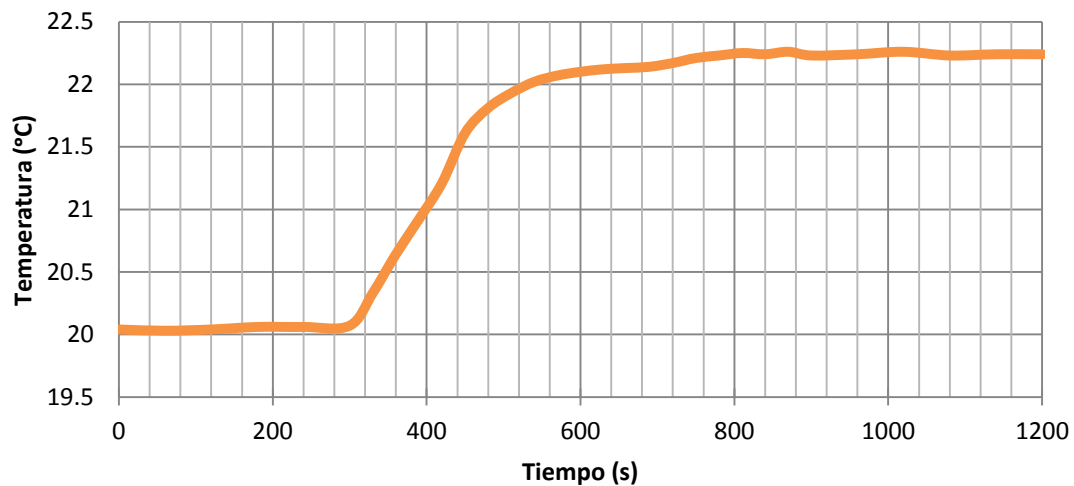


Figura 5.3. Evolución de la temperatura con el tiempo para la muestra M2 de ácido benzoico.
Fuente: Elaboración propia.

Por último, una vez hecha la combustión y con los datos obtenidos para la muestra M3, se calcula la capacidad calorífica del calorímetro según la ecuación 5.7:

$$q_{\text{total}} = 26435,8 \cdot 408,5 / 1000 + 5858 \cdot 27,0 / 1000 = 10957,19 \text{ J} \quad (5.12)$$

$$C_{\text{cal}} = \frac{Q}{\Delta T} = \frac{10780,19}{2,31} = 5049,40 \frac{\text{J}}{^{\circ}\text{C}} \quad (5.13)$$

Una vez obtenidos los datos de las tres muestras, se calcula una media aritmética para, de este modo, fijar un valor promedio de la capacidad calorífica del calorímetro:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (5.14)$$

donde x_i son los valores de las diferentes muestras y n la cantidad de estas.

$$\overline{C_{\text{cal}}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{\text{cal}i} = \frac{1}{3} \cdot (4724,42 + 4666,70 + 5049,40) = 4813,51 \frac{\text{J}}{^{\circ}\text{C}} \quad (5.15)$$

Para ser más precisos y asegurarse de un posible error de cálculo, se calcula la desviación estándar mediante la siguiente fórmula:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (5.16)$$

donde x es la media aritmética obtenida y n el número de muestras.

De esta manera utilizando la función DESVEST(desviación estándar) del programa Excel se obtiene una desviación de $\pm 206,32 \frac{J}{^{\circ}C}$

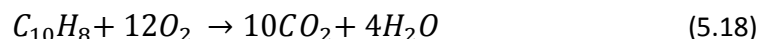
Finalmente, se obtiene la capacidad calorífica del calorímetro con una cierta desviación:

$$C_{cal} = 4813,51 \pm 206,32 \frac{J}{^{\circ}C} \quad (5.17)$$

5.2- DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO DEL NAFTALENO

Con el fin de asegurar que la calibración del calorímetro ha sido correcta utilizando el ácido benzoico, se usará el naftaleno como sustancia que nos permita confirmar si ha sido buena la calibración o no. Se utiliza este compuesto porque está formado exclusivamente por átomos de hidrógeno y carbono ($C_{10}H_8$); además, se sabe el valor de su entalpía de combustión que según bibliografía (Haynes, 2016) es de -5153 kJ/mol.

La combustión del naftaleno es la reacción siguiente:



Ahora, se procederá de manera similar a la que se ha utilizado con anterioridad en el caso del ácido benzoico. Conocido el valor de la capacidad calorífica, se calculará el poder calorífico del naftaleno aplicando la ecuación 4.1 que queda de la siguiente modo:

$$PC_{naf} = \frac{C_{cal} \cdot \Delta T - (m_{hi} \cdot q_{hi})}{m_{naf}} \quad (5.19)$$

donde,

PC_{naf} = poder calorífico del naftaleno (J/g).

m_{naf} = masa utilizada del naftaleno (g).

C_{cal} = capacidad calorífica del calorímetro (J/ $^{\circ}C$).

ΔT = incremento de la temperatura en el calorímetro ($^{\circ}C$).

m_{hi} = masa del hilo de ignición utilizado durante la combustión (g).

q_{hi} = calor del hilo durante la combustión (5858 J/g).

En la tabla 5.5 se resumen los resultados obtenidos durante los tres ensayos, en los cuales hemos procedido de la misma manera que el caso anterior. Por cuestión de extensión del trabajo se va a resumir este apartado aportando dentro de él únicamente una gráfica de

una de las muestras ya que las tres gráficas son bastante parecidas y su contenido individual no es relevante para el trabajo.

Tabla 5.5 . Resumen de los resultados de las experiencias con el naftaleno donde se indican datos de interés como son las temperaturas, las masas y el poder calorífico obtenido. Fuente: elaboración propia.

NºMUESTRA	Naftaleno (mg)	Hilo de ignición (mg)	Temperatura inicial(°C)	Temperatura final(°C)	Poder calorífico (J/g)
N1	321,7	24,7	20,38	23,15	40996,96
N2	351,8	24,4	20,55	23,45	42199,86
N3	330,7	24,6	20,14	22,71	39943,18

Tabla 5.6. Variación de la temperatura en el calorímetro durante la combustión de la muestra N1, de naftaleno en la etapa de comprobación de la calibración. Fuente: elaboración propia.

t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)
0	20,34	480	22,21	740	23,09
60	20,34	500	22,42	750	23,09
120	20,36	510	22,53	760	23,09
180	20,38	520	22,63	780	23,09
240	20,38	540	22,70	800	23,10
300	20,38	560	22,83	810	23,10
320	20,59	570	22,88	820	23,10
330	20,69	580	22,88	840	23,11
340	20,81	600	22,93	860	23,11
360	21,05	620	22,97	870	23,12
380	21,22	630	23,00	880	23,12
390	21,33	640	23,01	900	23,12
400	21,43	660	23,03	960	23,13
420	21,65	680	23,05	1020	23,14
440	21,87	690	23,06	1080	23,14
450	21,95	700	23,07	1140	23,15
460	22,03	720	23,08	1200	23,15

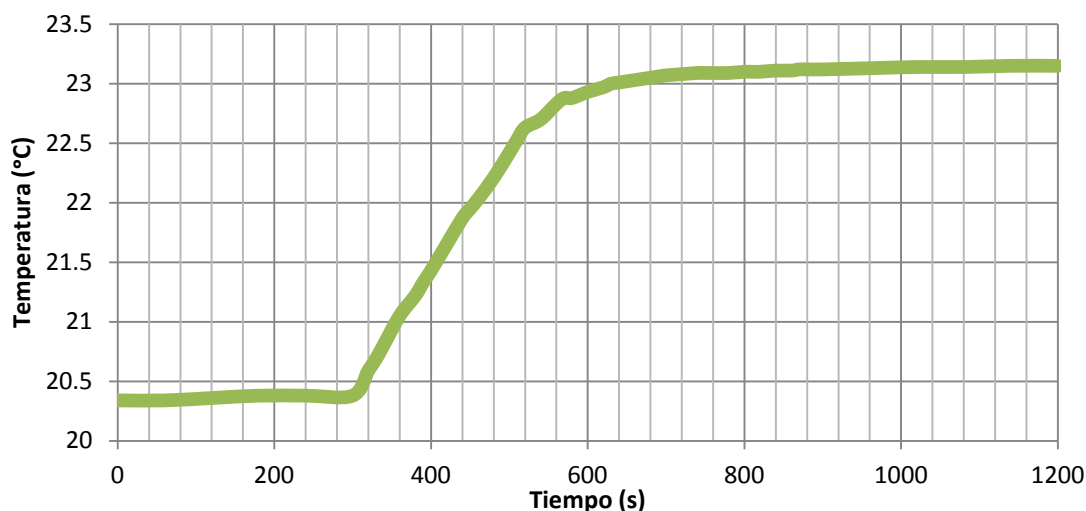


Figura 5.4. Evolución de la temperatura con el tiempo para la muestra N1 de naftaleno.
Fuente: Elaboración propia.

Una vez terminadas las combustiones de las tres muestras de naftaleno, se procedió al cálculo del valor medio de su poder calorífico, así como de su desviación típica. Por último, se comprobará el error relativo entre el valor teórico y el valor experimental.

Los resultados de las tres muestras con respecto al poder calorífico del naftaleno son los siguientes:

- Para la muestra N1 el poder calorífico del naftaleno es de 40996,96 J/g.
- Para la muestra N2 el poder calorífico del naftaleno es de 42199,86 J/g.
- Para la muestra N3 el poder calorífico del naftaleno es de 39943,18 J/g.

Por lo tanto, la media aritmética de los tres valores del poder calorífico del naftaleno es:

$$\overline{PC_{naf}} = \frac{1}{3} (40996,96 + 42199,86 + 39943,18) = 41046,67 \text{ J/g} \quad (5.20)$$

El valor obtenido es ligeramente superior al valor teórico (40257,81 J/g), debiéndose probablemente al error de medida de los instrumentos de medición de temperatura y de masa.

Su error relativo se encuentra en torno al 2% por lo tanto podemos considerar este valor como correcto, asegurándonos así que el calorímetro se encuentra bien calibrado.

$$\text{Error relativo} = \left| \frac{\text{valor teórico} - \text{valor experimental}}{\text{valor teórico}} \right| \cdot 100 = 1,96 \% \quad (5.21)$$

Por último, se calcula la desviación estandar entre las muestras, aplicando la ecuación 5.16 y obteniéndose el siguiente valor:

$$\sigma = 1129,16 \text{ J/g} \quad (5.22)$$

Finalmente, se concluye que el valor del poder calorífico del naftaleno cumple los requisitos para poder afirmar que la bomba calorimétrica se encuentra funcionando con total normalidad y se ha calibrado correctamente. El valor obtenido es el siguiente:

$$PC_{naf} = 41046,67 \pm 1129,16 \text{ J/g} \quad (5.23)$$

5.3- DETERMINACIÓN DE LA PÉRDIDA DE MASA DEL POLIPROPILENO TRAS LOS CICLOS DE RECICLADO

Como se ha explicado con anterioridad, para simular el reciclado del polipropileno, se introdujo una masa de unos 65 g (distribuida en varias cápsulas) en el horno de la mufla a 230°C durante 15 minutos. De este modo se fundía el material y a continuación se dejaba enfriar, con lo cual volvía a endurecerse. Este calentamiento es el que se lleva a cabo en las plantas de reciclaje para poder moldear el plástico y dar forma, por ejemplo a nuevos envases.

El proceso se repitió 5 veces para simular sucesivos ciclos de reciclado. El material se pesó antes y después de introducirlo en la mufla para determinar las posibles pérdidas que se podían producir durante el proceso.

En la tabla 5.7 se muestra los valores de las masas antes y después de fundir el material, así como la pérdida de masa que experimenta.

A continuación se muestran los cálculos efectuados para el primer ciclo de reciclado:

$$Perdida\ Masa(\%) = \frac{masaPP_{antes} - masaPP_{despues}}{masaPP_{antes}} \cdot 100 \quad (5.24)$$

$$M11(\%) = \frac{4,0212 - 3,8534}{4,0212} \cdot 100 = 4,23 \quad (5.25)$$

$$M12(\%) = \frac{12,4931 - 12,1135}{12,4931} \cdot 100 = 3,05 \quad (5.26)$$

$$M13(\%) = \frac{12,4724 - 12,1648}{12,4724} \cdot 100 = 2,44 \quad (5.27)$$

$$M14(\%) = \frac{12,4131 - 12,0123}{12,4131} \cdot 100 = 3,17 \quad (5.28)$$

$$M15(\%) = \frac{12,4623 - 12,1932}{12,4623} \cdot 100 = 2,20 \quad (5.29)$$

si se hace una media, se obtiene una pérdida y una desviación estándar de masa en porcentaje igual a:

$$PERDIDA\ DE\ MASA\ CICLO\ 1 = 3,02 \pm 0,79 \% \quad (5.30)$$

Para los otros ciclos de reciclado se procedería de forma similar.

Como puede observarse en la tabla 5.7, en todos los ciclos de reciclado se produce una pérdida de masa del material.

Tabla 5.7. Datos experimentales de pérdida de masa durante los ciclos de reciclado.
Fuente: elaboración propia.

CICLO DE RECICLADO	MUESTRA	MASA ENTRADA MUFLA (g)	MASA SALIDA MUFLA (g)	PÉRDIDA DE MASA (%)	PÉRDIDA DE MASA MEDIA (%)	DESVIACIÓN ESTANDAR (%)
1	M11	4,0212	3,8534	4,23	3,02	0,79
	M12	12,4931	12,1135	3,05		
	M13	12,4724	12,1648	2,44		
	M14	12,4131	12,0123	3,17		
	M15	12,4623	12,1932	2,20		
2	M21	3,8525	3,6623	4,94	3,15	1,15
	M22	12,1142	11,8036	2,59		
	M23	12,1616	11,7918	3,05		
	M24	12,0232	11,8028	1,83		
	M25	12,1985	11,7837	3,32		
3	M31	3,6748	3,5714	2,63	2,36	1,05
	M32	11,7919	11,3628	3,65		
	M33	11,8025	11,6636	1,18		
	M34	11,7836	11,5543	1,96		
4	M41	3,5745	3,5053	1,92	2,09	0,47
	M42	11,6626	11,3539	2,62		
	M43	11,5538	11,3548	1,72		
5	M51	3,5059	3,3857	3,52	2,87	0,93
	M52	11,3564	11,1043	2,21		

5.4-DETERMINACIÓN DEL PODER CALORÍFICO DEL POLIPROPILENO TRAS LOS CICLOS DE RECICLADO

Con la bomba calibrada, en correcto funcionamiento, y con la capacidad calorífica establecida, se ha procedido a hallar el poder calorífico de las diferentes muestras del PP reciclado que se han obtenido. Para ello, se ha seguido la metodología esquematizada en la introducción del TFG. Para cada ciclo de reciclaje se ha analizado tres muestras de entre 300 y 400 mg obteniéndose un determinado poder calorífico medio con su desviación.

En primer lugar, se ha procedido a ensayar con el polipropileno en su estado virgen de manera que debería obtenerse un valor cercano al teórico proporcionado en la bibliografía el cual se establece entre 43000 y 46000 J/g.

a) Ensayo con polipropileno virgen

En la tabla 5.8, se resumen los resultados obtenidos en los ensayos del PP virgen. Como ya se ha comentado con anterioridad, para no aumentar la extensión del TFG con gráficas muy parecidas, solamente se va a poner una de cada ciclo reciclado. La nomenclatura de cada ensayo será la siguiente: PP es el material, el primer dígito será la cantidad de ciclos de reciclaje que ha sufrido y el segundo dígito se corresponderá con el número de muestra.

Tabla 5.8. Resumen de los resultados de las experiencias con el PP.0 (virgen) donde se indican datos de interés como son las temperaturas, las masas y el poder calorífico obtenido. Fuente: elaboración propia.

NºMUESTRA	PP (mg)	Hilo de ignición (mg)	Temperatura inicial(°C)	Temperatura final(°C)	Poder calorífico (J/°C)
PP.0.1	319,0	24,1	20,53	23,57	45429,10
PP.0.2	317,9	24,3	21,25	24,18	43917,04
PP.0.3	279,4	23,7	21,91	24,36	41715,92

Tabla 5.9. Variación de la temperatura en el calorímetro durante la combustión de la muestra PP.0.2, de polipropileno virgen. Fuente: elaboración propia.

t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)
0	21,20	480	22,81	740	24,09
60	21,22	500	23,07	750	24,10
120	21,21	510	23,22	760	24,10
180	21,22	520	23,31	780	24,10
240	21,24	540	23,47	800	24,12
300	21,25	560	23,63	810	24,12
320	21,25	570	23,71	820	24,12
330	21,27	580	23,76	840	24,13
340	21,30	600	23,87	860	24,13
360	21,41	620	23,91	870	24,14
380	21,58	630	23,93	880	24,15
390	21,68	640	23,96	900	24,16
400	21,79	660	23,99	960	24,16
420	21,91	680	24,01	1020	24,17
440	22,09	690	24,02	1080	24,18
450	22,34	700	24,03	1140	24,18
460	22,53	720	24,06	1200	24,18

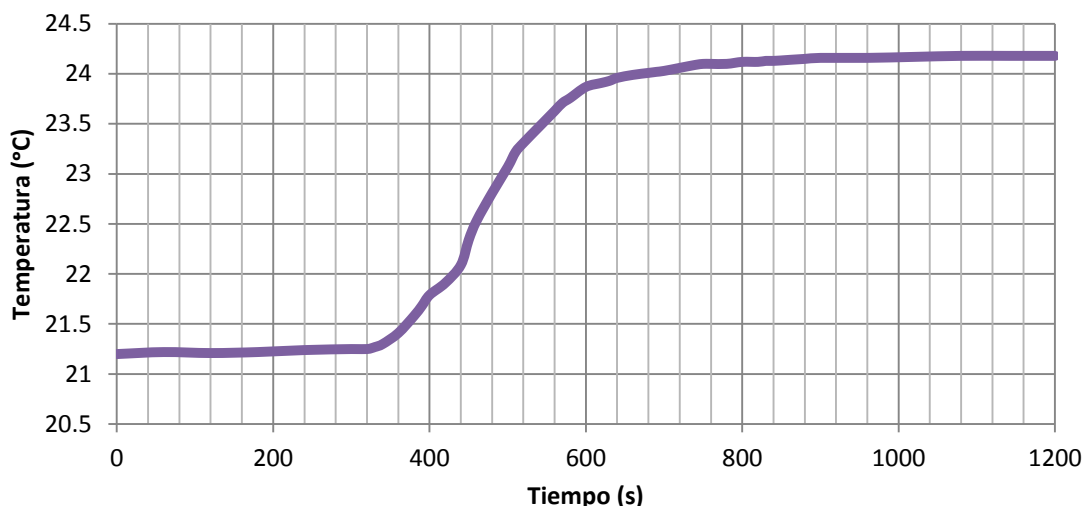


Figura 5.5. Evolución de la temperatura con el tiempo para la muestra PP.0.2 de polipropileno virgen.
Fuente: elaboración propia.

Para este ensayo se obtiene el siguiente valor medio de poder calorífico:

$$PC\ PP.0 = \overline{PP.0} = \frac{1}{3}(45429,10+43197,04+41715,92) = 43687,35\ J/g \quad (5.31)$$

Mientras su desviación estándar será:

$$\sigma\ PP.0 = \sqrt{\frac{\sum (PP.0.N - \overline{PP.0})^2}{(n-1)}} = 1867,21\ J/g \quad (5.32)$$

Debido a que el valor medio está dentro de los intervalos del poder calorífico teórico del PP, no hará falta que se compruebe el error. Así pues, se obtiene el siguiente poder calorífico para el PP virgen:

$$PC\ PP.0 = 43687,35 \pm 1867,21\ J/g \quad (5.33)$$

b) Ensayo con polipropileno tras un ciclo de reciclado

A continuación, se realizará el primer ensayo de un material reciclado en horno de mufla. En este caso las muestras se llamarán PP.1.X, donde la X será el número de muestra. Siguiendo la misma dinámica, se expondrá la tabla resumen de los resultados y la gráfica correspondiente a una de las 3 muestras analizadas.

Tabla 5.10 . Resumen de las experiencias con el PP.1 (tras un ciclo de reciclado) donde se indican datos de interés como son las temperaturas, las masas y poder calorífico obtenido. Fuente: elaboración propia.

Nº MUESTRA	PP (mg)	Hilo de ignición (mg)	Temperatura inicial(°C)	Temperatura final(°C)	Poder calorífico (J/°C)
PP.1.1	301,5	25,1	21,55	24,30	43576,26
PP.1.2	302,5	25,0	21,69	24,20	39454,11
PP.1.3	351,2	25,4	21,89	24,83	39876,64

Tabla 5.11. Variación de la temperatura en el calorímetro durante la combustión de la muestra PP 1.3 de polipropileno tras un ciclo de reciclado. Fuente: elaboración propia.

t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)
0	21,83	480	23,78	740	24,73
60	21,84	500	24,00	750	24,73
120	21,86	510	24,10	760	24,74
180	21,87	520	24,16	780	24,75
240	21,89	540	24,26	800	24,76
300	21,89	560	24,39	810	24,76
320	21,92	570	24,44	820	24,77
330	21,95	580	24,47	840	24,77
340	22,00	600	24,54	860	24,77
360	22,17	620	24,58	870	24,77
380	22,41	630	24,60	880	24,78
390	22,67	640	24,62	900	24,79
400	22,83	660	24,64	960	24,80
420	22,98	680	24,67	1020	24,82
440	23,29	690	24,68	1080	24,83
450	23,41	700	24,68	1140	24,83
460	23,52	720	24,71	1200	24,83

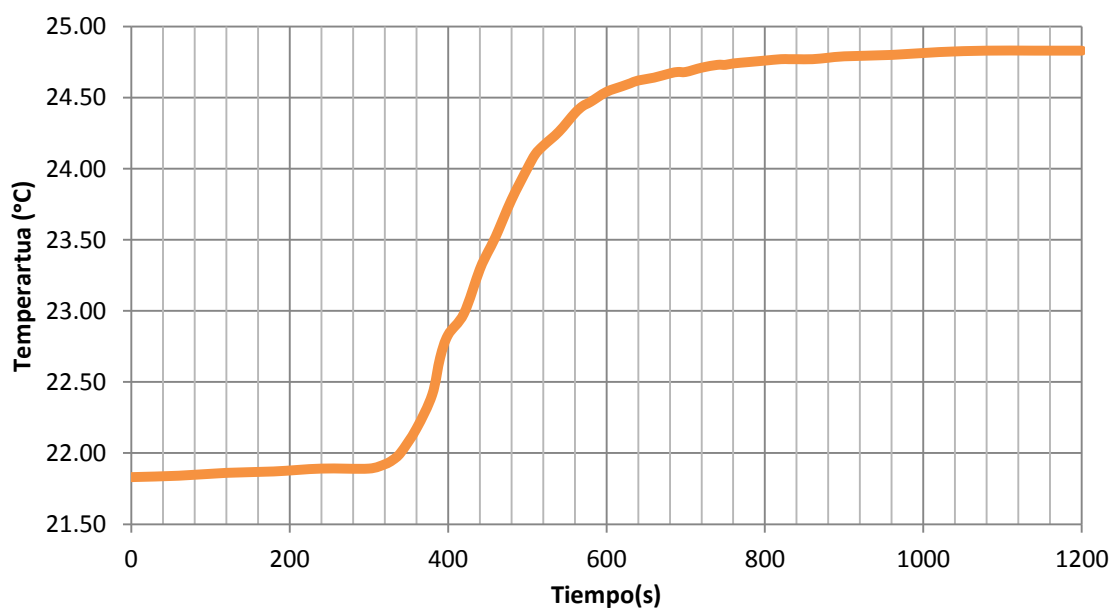


Figura 5.6. Evolución de la temperatura con el tiempo para la muestra PP.1.3 de polipropileno tras un ciclo de reciclado. Fuente: elaboración propia.

En este ensayo se obtiene el siguiente valor medio de poder calorífico:

$$PC_{PP.0} = \overline{PP.1} = \frac{1}{3} (43576,26 + 39454,11 + 39876,64) = 40969,00 \text{ J/g} \quad (5.34)$$

Mientras su desviación estándar será:

$$\sigma_{PP.1} = \sqrt{\frac{\sum (PP.1.N - \overline{PP.1})^2}{(n-1)}} = 1738,17 \text{ J/g} \quad (5.35)$$

El valor de PC del PP.1 será:

$$PC_{PP.1} = 40969,00 \pm 1738,17 \text{ J/g} \quad (5.36)$$

Seguidamente, se resumirá los ensayos de los ciclos posteriores desde el segundo ciclo hasta el quinto, de la misma manera y con la misma nomenclatura PP.X.X siendo el primer dígito el número de ciclo y el segundo el número de la muestra.

c) Ensayo con polipropileno tras dos ciclos de reciclado

Tabla 5.12 . Resumen de las experiencias con el PP.2 (tras dos ciclos de reciclado) donde se indican datos de interés como son las temperaturas, las masas y el poder calorífico. Fuente: elaboración propia.

Nº MUESTRA	PP (mg)	Hilo de ignición (mg)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Poder calorífico (J/°C)
PP.2.1	318,4	24,3	20,21	22,95	40975,69
PP.2.2	347,1	24,6	20,10	22,98	36524,04
PP.2.3	342,5	25,0	20,75	23,63	40048,03

Tabla 5.13. Variación de la temperatura en el calorímetro durante la combustión de la muestra PP.2.3, de polipropileno tras dos ciclos de reciclado. Fuente: elaboración propia.

t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)
0	20,74	480	22,55	740	23,52
60	20,74	500	22,72	750	23,53
120	20,74	510	22,80	760	23,53
180	20,75	520	22,85	780	23,54
240	20,75	540	23,00	800	23,55
300	20,75	560	23,09	810	23,55
320	20,81	570	23,16	820	23,56
330	20,89	580	23,20	840	23,57
340	20,98	600	23,29	860	23,57
360	21,12	620	23,34	870	23,58
380	21,30	630	23,37	880	23,57
390	21,39	640	23,41	900	23,58
400	21,52	660	23,44	960	23,59
420	21,68	680	23,45	1020	23,60
440	21,92	690	23,46	1080	23,62
450	22,05	700	23,48	1140	23,62
460	22,19	720	23,50	1200	23,63

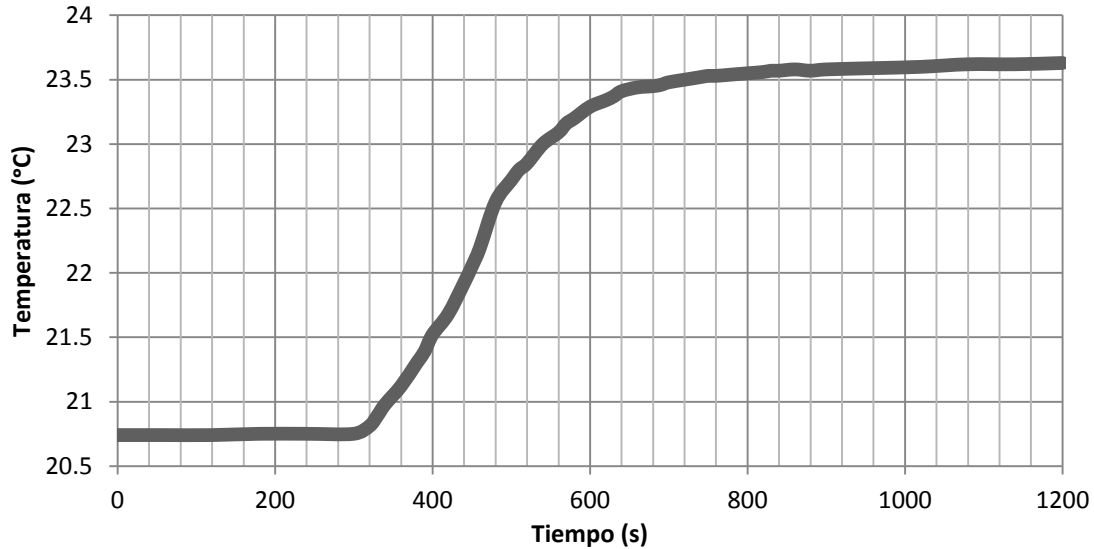


Figura 5.7. Evolución de la temperatura en el tiempo para la muestra PP.2.3 de polipropileno tras dos ciclos de reciclado. Fuente: elaboración propia.

Con este ensayo se obtiene el el siguiente valor medio de poder calorífico:

$$PC_{PP.2} = \overline{PP.2} = \frac{1}{3} \cdot (40975,69 + 39521,04 + 40048,030) = 40182,59 \text{ J/g} \quad (5.37)$$

Mientras su desviación estándar será:

$$\sigma_{PP.2} = \sqrt{\frac{\sum (PP.2.N - \overline{PP.2})^2}{(n-1)}} = 735,12 \text{ J/g} \quad (5.38)$$

Para la PP.2 se obtiene el siguiente PC :

$$PC_{PP.2} = 40182,59 \pm 735,12 \text{ J/g} \quad (5.39)$$

d) Ensayo con un polipropileno tras tres ciclos de reciclado

Tabla 5.14. Resumen de las experiencias con el PP.3 (tras tres ciclos de reciclado) donde se indican datos de interés como son las temperaturas, las masas y poder calorífico. Fuente: elaboración propia.

Nº MUESTRA	PP (mg)	Hilo de ignición (mg)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Poder calorífico (J/°C)
PP.3.1	335,4	25,3	21,05	23,88	39742,43
PP.3.2	346,5	24,0	21,54	24,42	39602,62
PP.3.3	344,6	24,1	21,77	24,66	39958,96

Tabla 5.15. Variación de la temperatura en el calorímetro durante la combustión de la muestra PP.3.3, de polipropileno tras tres ciclos de reciclado. Fuente: elaboración propia.

t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)
0	21,74	480	23,85	740	24,58
60	21,74	500	24,02	750	24,59
120	21,75	510	24,09	760	24,59
180	21,76	520	24,14	780	24,59
240	21,77	540	24,23	800	24,61
300	21,77	560	24,32	810	24,61
320	21,85	570	24,36	820	24,61
330	21,93	580	24,38	840	24,61
340	22,03	600	24,42	860	24,61
360	22,32	620	24,47	870	24,61
380	22,63	630	24,48	880	24,62
390	22,82	640	24,5	900	24,64
400	22,94	660	24,51	960	24,65
420	23,21	680	24,54	1020	24,65
440	23,44	690	24,56	1080	24,65
450	23,58	700	24,57	1140	24,66
460	23,68	720	24,58	1200	24,66

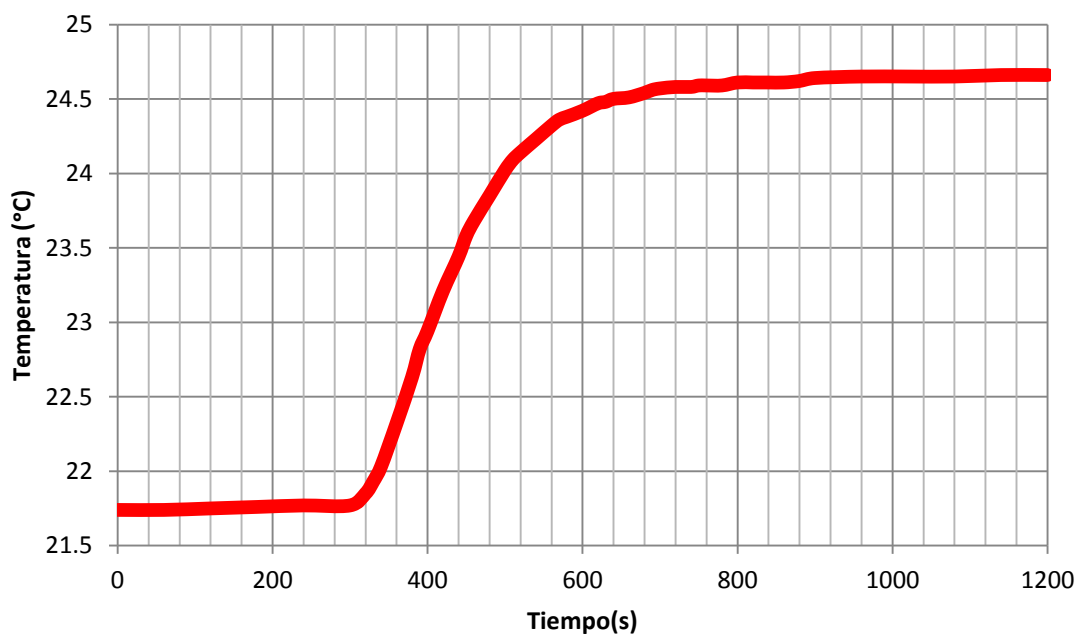


Figura 5.8. Evolución de la temperatura con el tiempo para la muestra PP.3.3 de polipropileno tras tres ciclos de reciclado. Fuente: elaboración propia.

Tras el ensayo obtenemos los siguientes valores de las muestras:

$$PC \text{ PP.3} = \overline{PP.3} = \frac{1}{3} \cdot (39742,43 + 39602,62 + 39958,96) = 39768,01 \text{ J/g} \quad (5.40)$$

Mientras su desviación estándar será:

$$\sigma_{PP.3} = \sqrt{\frac{\sum (PP.3.N - \overline{PP.3})^2}{(n-1)}} = 179,54 \text{ J/g} \quad (5.41)$$

Para la PP.3 se obtiene el siguiente PC :

$$PC_{PP.3} = 39768,01 \pm 179,54 \text{ J/g} \quad (5.42)$$

e) Ensayo con polipropileno tras cuatro ciclos de reciclado

Tabla 5.16. Resumen de las experiencias con el PP.4 (tras cuatro ciclos de reciclado) donde se indican datos de interés como son las temperaturas, las masas y el poder calorífico. Fuente: elaboración propia.

Nº MUESTRA	PP (mg)	Hilo de ignición (mg)	Temperatura inicial(°C)	Temperatura final(°C)	Poder calorífico (J/°C)
PP.4.1	334,1	23,4	19,98	22,74	39354,09
PP.4.2	342,2	23,4	20,48	23,35	39969,87
PP.4.3	393,2	24,8	20,54	23,81	39682,33

Tabla 5.17. Variación de la temperatura en el calorímetro durante la combustión de la muestra PP.4.2, de polipropileno tras cuatro ciclos de reciclado. Fuente: elaboración propia.

t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)
0	20,45	480	22,35	740	23,28
60	20,46	500	22,67	750	23,27
120	20,46	510	22,76	760	23,28
180	20,48	520	22,84	780	23,28
240	20,48	540	22,91	800	23,29
300	20,48	560	23,00	810	23,29
320	20,55	570	23,03	820	23,29
330	20,61	580	23,06	840	23,30
340	20,69	600	23,10	860	23,31
360	20,89	620	23,15	870	23,32
380	21,07	630	23,16	880	23,32
390	21,18	640	23,18	900	23,32
400	21,33	660	23,21	960	23,33
420	21,60	680	23,22	1020	23,33
440	21,89	690	23,23	1080	23,34
450	22,01	700	23,25	1140	23,34
460	22,15	720	23,27	1200	23,35

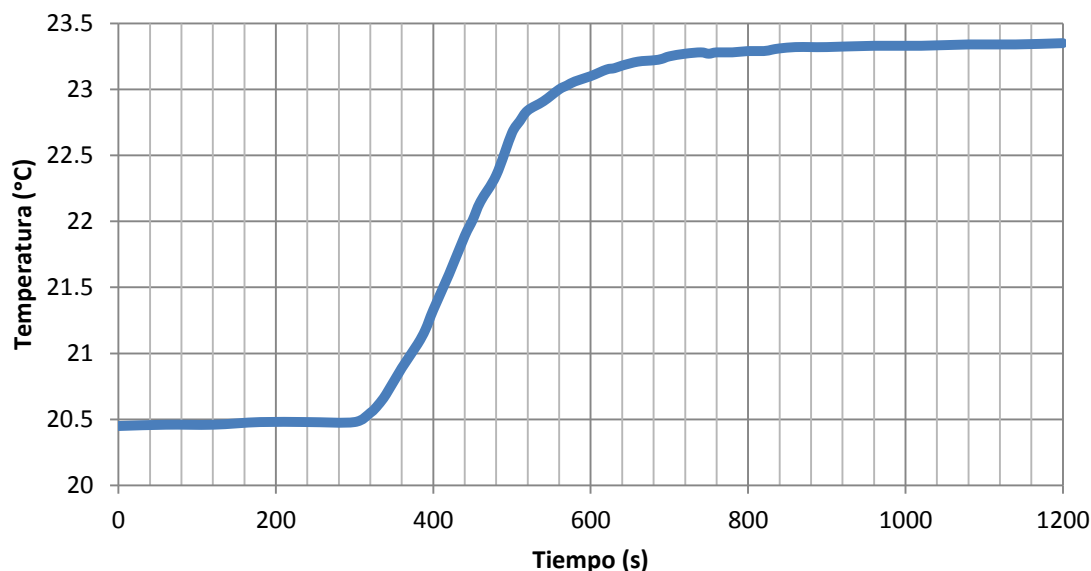


Figura 5.9. Evolución de la temperatura en el tiempo para la muestra PP.4.2 de polipropileno tras cuatro ciclos de reciclado. Fuente: elaboración propia.

Con este ensayo se obtiene el siguiente valor de poder calorífico:

$$PC_{PP.4} = \overline{PP.4} = \frac{1}{3} \cdot (39354,09 + 39969,87 + 39682,62) = 39668,76 \text{ J/g} \quad (5.43)$$

Mientras su desviación típica será:

$$\sigma_{PP.4} = \sqrt{\frac{\sum (PP.4 \cdot N - \overline{PP.4})^2}{(n-1)}} = 308,11 \text{ J/g} \quad (5.44)$$

Para el PP.4 se obtiene el siguiente PC:

$$PC_{PP.4} = 39668,76 \pm 308,11 \text{ J/g} \quad (5.45)$$

f) Ensayo con polipropileno tras cinco ciclos de reciclado

En último lugar, se presentan los datos del ensayo correspondiente al ciclo de reciclado número 5.

Tabla 5.18. Resumen de las experiencias con el PP.5 (tras cinco ciclos de reciclado) donde se indican datos de interés como son las temperaturas, las masas y el poder calorífico.

Fuente: elaboración propia.

Nº MUESTRA	PP (mg)	Hilo de ignición (mg)	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Poder calorífico (J/°C)
PP.5.1	341,9	25,7	20,38	23,21	39402,38
PP.5.2	344,4	25,5	21,17	23,98	38840,23
PP.5.3	368,6	24,8	20,92	23,95	39174,30

Tabla 5.19. Variación de la temperatura en el calorímetro durante la combustión de la muestra PP.5.1, de polipropileno tras cinco ciclos de reciclado. Fuente: elaboración propia.

t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)	t(s)	T(°C)
0	20,36	480	22,24	740	23,12
60	20,36	500	22,47	750	23,12
120	20,37	510	22,54	760	23,13
180	20,38	520	22,65	780	23,15
240	20,37	540	22,77	800	23,15
300	20,38	560	22,86	810	23,15
320	20,42	570	22,91	820	23,15
330	20,5	580	22,93	840	23,15
340	20,57	600	22,98	860	23,16
360	20,77	620	23,02	870	23,16
380	21,04	630	23,03	880	23,17
390	21,14	640	23,04	900	23,18
400	21,3	660	23,07	960	23,19
420	21,55	680	23,09	1020	23,19
440	21,8	690	23,09	1080	23,2
450	21,9	700	23,09	1140	23,21
460	22,01	720	23,11	1200	23,21

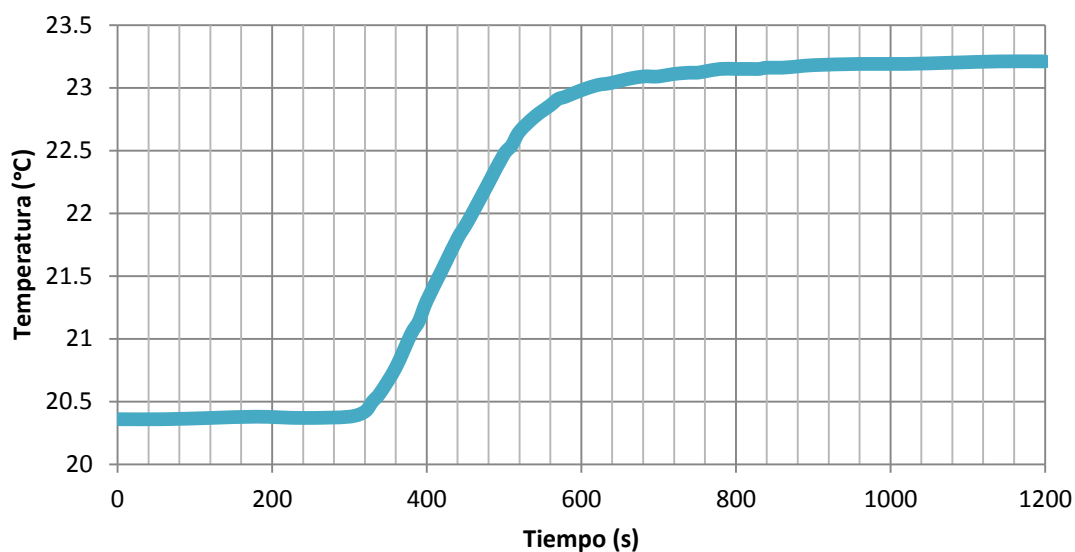


Figura 5.9. Evolución de la temperatura en el tiempo para la muestra PP.5.1 de polipropileno tras cinco ciclos de reciclado. Fuente: elaboración propia.

Finalmente, se obtiene el siguiente valor medio de poder calorífico:

$$PC_{PP.5} = \overline{PP.5} = \frac{1}{3} \cdot (39402,68 + 38840,23 + 39174,30) = 39138,97 \text{ J/g} \quad (5.46)$$

Mientras su desviación estándar será:

$$\sigma_{PP.5} = \sqrt{\frac{\sum (PP.5.N - \overline{PP.5})^2}{(n-1)}} = 282,73 \text{ J/g} \quad (5.47)$$

Para la muestra 5 obtendremos el siguiente PC:

$$PC_{PP.5} = 39138.971 \pm 282.735 \text{ J/g} \quad (5.48)$$

5.5-DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN VOLÁTILES Y CENIZAS DEL POLIPROPILENO TRAS LOS CICLOS DE RECICLADO

Tal como se ha indicado en la metodología de trabajo. Se determinó la humedad del material introduciéndolo en una estufa de secado a 105 °C durante 1 hora. Esta determinación se llevó a cabo tanto con el polipropileno virgen como con el obtenido tras los sucesivos ciclos de reciclado.

En la tabla 5.20 se muestran los valores de las masas antes y después de introducirlos en la estufa, tanto para la cápsula como para el crisol. También se muestran los valores de la humedad en porcentaje, calculados aplicando la ecuación 4.3.

Tabla 5.20. Datos experimentales obtenidas para la determinación de la humedad del PP virgen y del PP reciclado. Fuente: Elaboración propia.

CICLO DE RECICLADO	MUESTRA	MASA ENTRADA ESTUFA (g)	MASA SALIDA ESTUFA (g)	HUMEDAD (%)	HUMEDAD MEDIA (%)
0	CÁPSULA	4,0025	3,9978	0,12	0,09
	CRISOL	3,9931	3,9908	0,06	
1	CÁPSULA	2,9797	2,9749	0,16	0,16
	CRISOL	3,0710	3,0661	0,16	
2	CÁPSULA	3,1700	3,1676	0,08	0,05
	CRISOL	3,0032	3,0023	0,03	
3	CÁPSULA	3,1002	3,0983	0,06	0,05
	CRISOL	3,1261	3,1246	0,05	
4	CÁPSULA	3,0673	3,0619	0,18	0,19
	CRISOL	3,0983	3,0922	0,20	
5	CÁPSULA	3,0270	3,0234	0,12	0,12
	CRISOL	3,0877	3,0841	0,12	

A continuación se muestran, a modo de ejemplo, los cálculos efectuados para determinar la humedad del PP virgen:

$$\% \text{ humedad cápsula: } \frac{4,0025-3,9978}{4,0025} = 0,12 \% \quad (5.49)$$

$$\% \text{ humedad crisol: } \frac{3,9931-3,9908}{3,9931} = 0,06 \% \quad (5.50)$$

con ambos valores se calcula la media:

$$\% \text{ humedad media} = \frac{1}{2} (0,12+0,06) = 0,09 \% \quad (5.51)$$

Para el PP reciclado se procedería de forma similar.

Como puede observarse en la tabla 5.20, los valores de humedad son muy pequeños (<0,5 %), tanto para el PP virgen como para el PP reciclado.

También se determinó el contenido en volátiles y cenizas del material, para lo cual se introdujo en un horno de mufla a 900 °C durante 7 minutos. Esta determinación también se llevó a cabo tanto con el PP virgen como con el obtenido tras los sucesivos ciclos de reciclado.

En la tabla 5.21 se muestran los valores de las masa antes y después de introducirlas en la mufla correspondientes al material colocado en un crisol con tapa. También se muestran los valores de volátiles en porcentaje, calculados aplicando la ecuación 4.5.

Tabla 5.21. Datos experimentales obtenidos para la determinación del contenido en volátiles, tanto del PP virgen como del PP reciclado. Fuente: elaboración propia.

CICLO DE RECICLADO	MASA EN CRISOL ENTRADA MUFLA (g)	MASA EN CRISOL SALIDA MUFLA (g)	VOLÁTILES (%)
0	3,9908	0,0167	99,58
1	3,0661	0,0059	99,81
2	3,1676	0,0147	99,54
3	3,0983	0,0149	99,52
4	3,0619	0,0124	99,60
5	3,0234	0,0106	99,65

A continuación se muestra, a modo de ejemplo, el cálculo efectuado para determinar el contenido en volátiles del PP virgen:

$$\% \text{ volátiles PP virgen} = \frac{3,9908 - 0,0167}{3,9908} = 99,58 \% \quad (5.52)$$

Para el PP reciclado se procedería del mismo modo.

Como puede observarse en la tabla 5.21 el contenido en volátiles es muy elevado (>99%), tanto para el PP virgen como para el PP reciclado.

En la tabla 5.22 se muestra los valores de las masas antes y después de introducirlas en las muflas correspondientes al material colocado en cápsulas, así como los valores de cenizas en porcentaje, calculadas aplicando la ecuación 4.4.

Tabla 5.22. Datos experimentales obtenidos para la determinación de cenizas, tanto para el PP virgen como para el PP reciclado. Fuente: elaboración propia.

CICLO DE RECICLADO	MASA EN CÁPSULA ENTRADA MUFLA (g)	MASA EN CÁPSULA SALIDA MUFLA (g)	CENIZAS (%)
0	3,9978	0,0134	0,34
1	2,9749	0,0078	0,26
2	3,0023	0,0154	0,51
3	3,1246	0,0165	0,53
4	3,0922	0,0114	0,37
5	3,0841	0,0148	0,48

A continuación se muestra, a modo de ejemplo, el cálculo efectuado para determinar el contenido en cenizas del PP virgen:

$$\% \text{ cenizas PP virgen} = \frac{0,0134}{3,9978} = 0,34 \% \quad (5.53)$$

Para el PP reciclado se procedería de forma análoga.

Como puede observarse en la tabla 5.22, el contenido en cenizas es muy bajo (<0,55%), tanto para el PP virgen como el PP reciclado.

5.6-ANÁLISIS DE LA EVOLUCIÓN DEL CONTENDIO ENERGÉTICO DEL POLIPROPILENO TRAS LOS CICLOS DE RECICLADO

A continuación se analizará los resultados obtenidos y se extraerán las conclusiones oportunas.

Para ello, en primer lugar, a modo de resumen, en la tabla 5.23 se muestran todos los resultados obtenidos en los ensayos para poder evaluarlos a simple vista.

Tabla 5.23. Resumen de resultados obtenidos en este TFG. Fuente: elaboración propia.

Muestra	Poder calorífico(J/g)	Humedad(%)	Cenizas(%)	Volátiles(%)	Pérdida de masa(%)
PP	43687,35	0,09	0,34	99,58	-
PP1	40969,00	0,16	0,26	99,81	3,02
PP2	40182,59	0,05	0,51	99,54	3,15
PP3	39768,00	0,05	0,53	99,52	2,36
PP4	39668,76	0,19	0,37	99,60	2,09
PP5	39238,97	0,12	0,48	99,65	2,87

A partir de los valores la tabla se analizarán los parámetros indicados, desde el poder calorífico hasta la pérdida de masa que experimenta el material tras cada ciclo de reciclado.

Con los datos del poder calorífico se obtiene el gráfico de la figura 5.10, el cual permite visualmente valorar su evolución con mayor claridad.

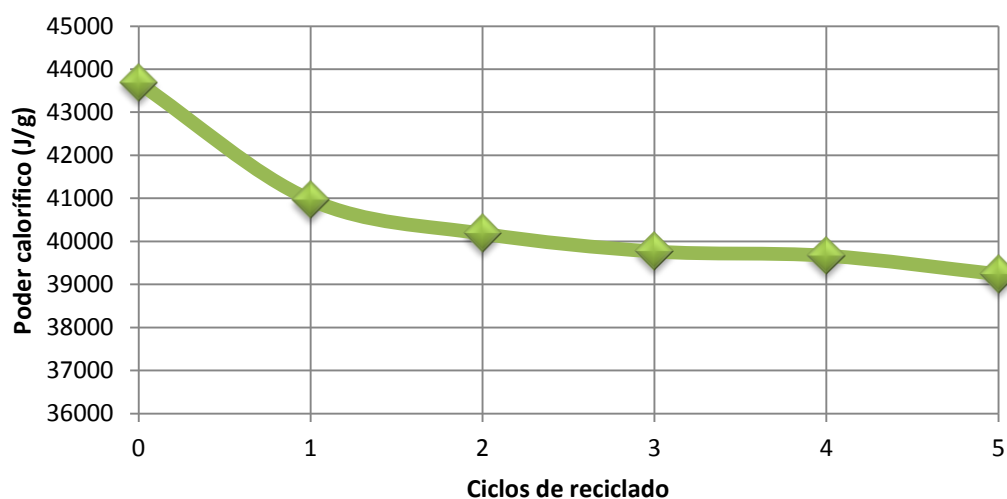


Figura 5.10. Evolución del poder calorífico del polipropileno a lo largo de los ciclos de reciclado.
Fuente: elaboración propia.

Como se puede observar, se produce un decremento del PC del polipropileno a lo largo de los ciclos de reciclaje. Este resultado es más que lógico ya que cualquier material, con su

uso, va perdiendo propiedades, y el polipropileno no es una excepción. Pero la cuestión a contestar es la siguiente: ¿el polipropileno se puede usar como combustible tras su uso principal?

Para contestar, hacen falta varios datos. Los primeros datos son los siguientes: según los ensayos, el PP tiene un valor energético inicial de unos 43000 J/g, mientras que tras 5 ciclos de reciclado experimenta una disminución hasta unos 39000 J/g, lo cual supone una disminución de cerca del 10% inicial; aún así, ¿esta disminución es asequible para que el plástico pueda ser utilizado para poder utilizado como combustible? Para resolver esta pregunta, se analizará una gráfica publicada en el RD 2 267/2004 (BOE, 2004), en la cual se comparan los PC de algunos materiales combustibles.

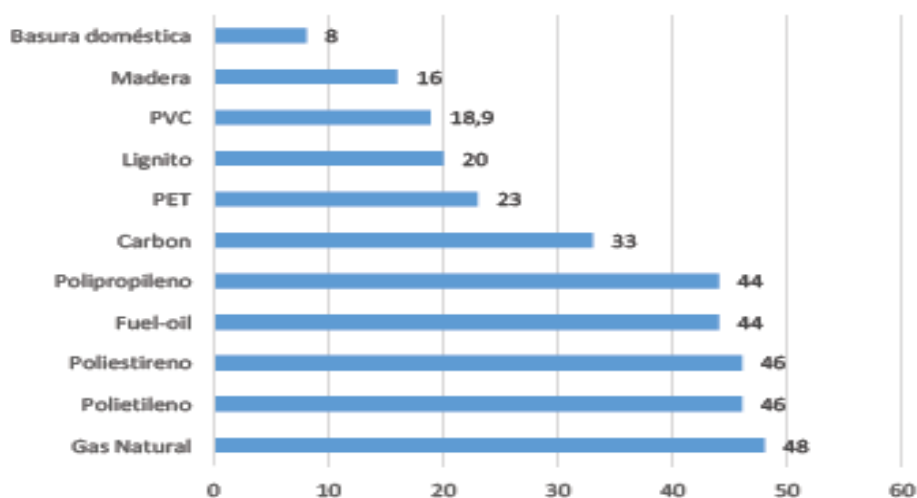


Figura 5.11. PC de algunos materiales combustibles (unidades en kJ/g). Fuente: BOE, 2004.

Como se puede ver, el poder calorífico del PP se encuentra dentro del intervalo que se ha podido encontrar en la bibliografía, entre 43 y 46 kJ/g , y se puede decir que a partir de él se observa un escalón desde el punto de vista energético, ya que materiales como la madera o el carbón presentan un PC por debajo de él, cerca de un 64% inferior en el caso de la madera y de un 20 % en el caso del carbón con respecto al PP, siendo estos dos materiales combustibles convencionales en la actualidad y que se utilizan mucho en la obtención de energía. Por lo tanto, se puede afirmar que a pesar de la disminución de un 10% del poder calorífico del PP tras cinco ciclos de reciclado, este material puede ser utilizado como combustible.

Otro punto de análisis de interés es la comparación energética con respecto al PET, el cual se considera su principal competidor en la industria ya que tienen propiedades muy parecidas. Aquí es donde el PP puede dejar de lado al PET, ya que el PC del polipropileno con respecto al PET es el doble, cosa que puede hacer que la valorización energética de uno y otro se decante del lado de PP. La principal ventaja del PET, es que tiene una capacidad de permeabilidad de gases muy inferior a la del PP; por lo tanto, gases como el O₂ y el CO₂ no son capaces de penetrar en su interior, mientras que sí podrían penetrar más fácilmente en el PP, al tener este una mayor capacidad de permeabilidad. Para abordar el problema, la solución sería añadir más material al producto que unido a una buena valorización lo harían más rentable que el PET. Este material ocupa una buena posición en el mercado porque fue el

primero en llegar y ocupar este nicho en la industria pero, según varios informes de GBI Resarch o Ceresana, el PP ganará terreno en el mercado a los demás plásticos hasta colocarse en unos 63 millones de toneladas de plástico anuales en 2020, mientras que el PET no será muy superior a los 25 millones de toneladas.

Así pues, hay que hacer hincapié en producir plásticos los cuales puedan estar integrados en el nuevo camino de la economía circular y desde el punto de vista energético el PP cumple con los requisitos previos, con lo que sería recomendable centrarse en él para los eco-diseños que se han mencionado con anterioridad con el fin de aprovechar al máximo su ciclo de vida. Este ciclo de vida no sería infinito ya que tanto sus propiedades mecánicas como energéticas van disminuyendo ciclo a ciclo. En la actualidad, este material se suele reciclar unas 5-6 veces.

En cuanto al ensayo de humedad, en la tabla 5.23 se observa que el paso de los ciclos de reciclado no altera el grado de humedad del material. Se puede decir que el PP mantiene el grado de humedad dentro de sus propiedades iniciales, con un valor medio alrededor del 0,11%. Este es un valor muy bajo, pudiéndose afirmar que se trata de la humedad que coge del ambiente. Este valor tan bajo de humedad favorece un mejor aprovechamiento del poder calorífico que presenta el material.

Por otro lado, el porcentaje de cenizas del PP es bastante bajo. Esto quiere decir que la mayoría del combustible se volatiliza en compuestos gaseosos como son el dióxido de carbono y el vapor de agua. A mayor cantidad de cenizas, menor es el PC, ya que quiere decir que el material no es capaz de quemar correctamente todo él; por ello se puede afirmar que el grado bajo de cenizas del PP favorece que el PC sea más elevado que el de otros materiales, por lo que esto es beneficioso desde el punto de vista energético. Además, el paso de los ciclos de reciclado no altera este bajo valor de cenizas, que se mantiene en un valor medio alrededor de 0,41%.

En cuanto al contenido en volátiles, se puede afirmar que la mayoría del material se volatiliza en forma de gas conforme se aumenta la temperatura. Esto quiere decir que el PP es capaz de liberar una gran cantidad de gases, por lo que también sería una buena opción llevar a cabo su valorización energética mediante pirolisis. Además, el paso de los ciclos de reciclado no altera este elevado valor de volátiles, que se mantiene en un valor medio alrededor de 99.5%.

Por último, se ha calculado la pérdida de mas que se produce tras cada ciclo de reciclado. En la tabla 5.23 se observa que la pérdida de masa se mantiene más o menos constante, de forma que tras cada ciclo de reciclado se pierde un valor medio del 2.7% de masa. Esto quiere decir que a la temperatura de fusión recomendada por el fabricante del PP, parte del material se volatiliza.

Si se quisiera estimar la masa de polipropileno tras n ciclos de reciclado, se podría usar la siguiente ecuación:

$$\text{Masa PP tras n-ciclos de reciclado} = (1-0,027)^n \cdot m_{0\text{PP}} = 0,997^n \cdot m_{0\text{PP}} \quad (5.54)$$

siendo m_{0PP} la masa inicial de polipropileno.

Por lo tanto, se puede afirmar que los procesos de reciclado son finitos ya que la pérdida de masa entre ciclo y ciclo es evidente. Esto quiere decir que el material no se puede reciclar de manera infinita y hay que tener en cuenta este dato para poder definir el camino a seguir por el plástico en su diseño.

6-CONCLUSIONES

El desarrollo de este trabajo permite extraer de la memoria las siguientes conclusiones:

- Se ha seguido un protocolo de trabajo normalizado con el calorímetro en el laboratorio, el cual ha permitido diseñar una metodología para hallar el poder calorífico del polipropileno.
- Se han diseñado unas normas operativas a la hora de hacer los ensayos con el calorímetro en cuanto a material, longitud de hilo, presión y cantidad de agua en el vaso Dewar, con el fin de asegurar una combustión completa.
- Se ha calibrado el sistema calorimétrico con ácido benzoico tal y como indica el fabricante, obteniéndose una capacidad calorífica del sistema de $4813,51 \pm 206,32 \frac{J}{^{\circ}C}$ la cual se ha necesitado para hacer todos los cálculos posteriores.
- Se ha procedido a comprobar el valor de la capacidad calorífica del sistema mediante el naftaleno, del cual ya se sabe su poder calorífico teórico. Al comparar el valor experimental obtenido con su valor teórico se observa un error relativo menor que el 5%, de manera que se puede asegurar que el sistema está bien calibrado.
- Se ha hallado el PC del PP virgen y tras sus cinco primeros ciclos de reciclado. El PP virgen tiene un poder calorífico que está dentro del intervalo encontrado en bibliografía (43,5-46 kJ/g), el cual es muy cercano al de otros combustibles convencionales y está muy por encima de otros como la madera o el carbón o de sus competidores en el mercado, como puede ser el PET. Por lo tanto, este material puede ser muy útil para sustituir a otros en un modelo de economía circular.
- Se ha determinado que tras sus cinco primeros ciclos de reciclado, el PC del PP solo disminuye un 10%, con lo cual la conclusión anterior sigue siendo válida.
- Se ha comprobado que el PP no acumula humedad, salvo la poca que pueda adquirir del ambiente, siendo inferior al 0,2%. Por ello, lo que durante el proceso de combustión no se malgastaría energía para poder quemar la sustancia. El valor se mantiene tras sus cinco primeros ciclos de reciclado.
- Se ha determinado el contenido en cenizas del PP, virgen, el cual es inferior al 0,6%. Este valor es muy bajo y hace que se pueda aprovechar como combustible en su práctica totalidad. Además, se ha comprobado que el valor no se modifica tras sus cinco primeros ciclos de reciclado.

- Se ha obtenido el contenido en volátiles del PP virgen, el cual es del 99,6%. Este valor es muy alto y hace viable que se pueda efectuar su valorización energética mediante pirólisis. Además, se ha comprobado que el valor no se modifica tras sus cinco primeros ciclos de reciclado.
- Se han hallado las pérdidas de masa del proceso de reciclaje, estableciéndose una pérdida media del 2,7% entre ciclos. Por ello, se puede asegurar que el material no se puede seguir reciclando de manera infinita y, por lo tanto, habría que encontrar una solución óptima entre diseño, reciclado y valorización energética.
- Como trabajos futuros se puede llevar a cabo la experiencia planteando el ensayo con las máquinas que se utilizan actualmente para realizar el reciclado; estas máquinas son extrusoras y no ha sido posible hacerse con una ya que en todo el campus no hay ninguna operativa.
- El incremento de plásticos en todo el mundo es una realidad. Implantar una economía circular donde se contemple todo el ciclo de vida del plástico aumentando su utilidad y disminuyendo sus desechos debe ser primordial para la sostenibilidad del medioambiente y de la economía mundial.
- Se considera necesario eliminar los plásticos de un solo uso de nuestras vidas.
- Se considera primordial concienciar a la humanidad sobre la reutilización, reciclaje y valorización de los plásticos, desde la educación hasta medidas legales que afecten tanto a empresas como a estados, así como favorecer dichas acciones mediante campañas y subvenciones.

7-BIBLIOGRAFÍA

ACCELERATIO. <http://www.acceleratio.eu/circular-economy/> (consulta: 04 abril 2018).

AENOR. 2011a. Norma UNE-EN 15400:2011. Combustibles sólidos recuperados. Determinación del poder calorífico. AENOR. España.

AENOR.2011b. Norma UNE-EN 15359:2011. Combustibles sólidos recuperados. Especificaciones y clases de combustibles sólidos recuperados. AENOR. España.

AENOR. 2011c. Norma UNE-EN 14918, febrero 2011. Biocombustibles sólidos. Determinación del poder calorífico. AENOR. España.

BOE 2004. RD 2267/2004 de 3 diciembre por el que aprueba el reglamento de seguridad contra incendios en los establecimientos industriales. 41194-41255. (tabla 1.4 PC).

Cámara Meroño, Alberto. Diseño y puesta a punto de un protocolo para determinar el poder calorífico de sólidos. aplicación a residuos plásticos. Trabajo de Fin de Grado. Universitat Politècnica de València.

CASTELLAN, TG.W. 1998. Físicoquímica. Pearson-Addison Wesley Interamericana S.A. México.

CASTELLS, E.X. 2005. Tratamiento y valorización energética de residuos, Ed. Díaz de Santos, S.A, Madrid.

CASTELLS, E.X. 2000. Reciclaje de residuos industriales, Ed. Díaz de Santos, S.A., Madrid.

CICLOPLAST. 2017. Evolución del reciclado del plástico en España.
<http://cicloplast.com/index.php?accion=actividades&subAccion=estudios-estadisticos&actopc=45>. (consulta: 15 de mayo 2018).

Comisión Europea. VII PMA – Programa General de Acción de la Unión en materia de Medio Ambiente hasta 2020. <http://ec.europa.eu/environment/pubs/pdf/factsheets/7eap/es.pdf> (consulta: 17 abril 2018).

COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS A European Strategy for Plastics in a Circular Economy. https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:2df5d1d2-fac7-11e7-b8f5-01aa75ed71a1.0023.02/DOC_1&format=PDF (consulta:28 abril 2018).

CONSTRUCTOR2.0.<https://constructor.educarex.es/odes/otros/agora2007/PLASTICOSWEB/ESTRUCTURATERMOPLASTICO.html> (consulta: 11 de mayo 2018).

Cózar, A., Echevarría, F., González-Gordillo, J. I., Irigoien, X., Ubeda, B., Hernández-León, S., et al. Plastic debris in the open ocean. PNAS. 111, 10239–1024 (2014).

ECOEMBES. Planeta Recicla. ¿Se puede generar energía en los vertederos?, Enero 2018. <https://www.ecoembes.com/es/planeta-recicla/blog/se-puede-generar-energia-en-los-vertederos> (consulta: 29 de abril 2018).

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. 2016. The New Plastics Economy: Rethinking the Future of Plastics. <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/es/economia-circular/caracteristicas> (consulta: 30 de marzo 2018).

FEIQUE (Federación Empresarial de la Industria Química Española) <https://www.feique.org/espana-destaca-en-reciclado-y-suspende-en-vertedero/> (consulta: 1 de abril 2018).

FIPMA (Fundación de la Industria Plástica para la Preservación del Medio Ambiente). Artículo. Los plásticos y el medio ambiente. INFORMADOR TÉCNICO 67 2003.

Galvis Gutierrez, Nataly. Caracterización del polipropileno reciclado disponible a partir de tapas, para reincorporarlo en procesos productivos, mezclado con polipropileno virgen. Trabajo de Grado. Universidad de EAFIT.

Greenpeace. Un Mediterráneo lleno de plástico. Estudio sobre la contaminación por plásticos, impactos y soluciones. <http://archivo-es.greenpeace.org/espana/Global/espana/2017/documentos/oceanos/Mediterranean%20plastic%20report-LR.pdf> (consulta: 02 de abril 2018).

HAYNES, W.M. 2016. Handbook Chemistry and Physics 2016-17.. CRC Press. 97 ed.

INSHT (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España). 2004. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales. Tabla 1.4. Poder calorífico (q) de diversas sustancias. www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Normativa/TextosLegales/RD/.../tabla1_4.pdf (consulta: 28 de mayo 2018).

James F. Shackelford “Introducción a la Ciencia de Materiales para Ingenieros”. Cuarta edición. Ed. Prentice Hall (1998).

Lazar, B. & Gracan, R. Ingestion of marine debris by loggerhead sea turtles, Carreta carreta in the Adriatic Sea. Mar. Pollut. Bull. 62, 43–47 (2011).

MCDONOUGH, W. y BRAUNGART, M. 2005. Cradle to cradle (de la cuna a la cuna): rediseñando la forma en la que hacemos las cosas. McGraw-Hill . 186 p.

Monzó Pérez, Matías Raimundo. “Investigación de la influencia del tipo de gas utilizado en el plasma atmosférico, en la modificación superficial del polipropileno” Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de València.

MORA, I. 2015. Los plásticos una oportunidad para la economía circular. Diario ABC Natural-Vivir. <http://www.abc.es/natural-vivirenverde/20150911/abci-plasticos-economia-circular-201509091156.html>. (consulta: 19 de abril 2018).

Munari, C., Corbau, C., Simeoni, U. & Mistri M. Marine litter on Mediterranean shores: Analysis of composition, spatial distribution and sources in north-western Adriatic beaches. *Waste Manag.* 49, 483–490 (2016).

Nabertherm. https://www.nabertherm.com/produkte/labor/laboratory_english.pdf
(consulta: 19 de mayo 2018).

Pasternak, G., Zviely, D., Ribic, C. A., Ariel, A. & Spanier, E. Sources, composition and spatial distribution of marine debris along the Mediterranean coast of Israel. *Mar. Poll. Bull.* 114, 1036–1045 (2017).

PEARCE, D.W. y TURNER, R.K. 1990. *Economics of natural resources and the environment*. Harvester Wheatsheaf, London 378 pp.

Polymer science learning center. <http://www.pslc.ws/macrog/pp.htm> (consulta: 21 de abril 2018).

PHYWE. 2017. Determination of the enthalpy of combustion using a bomb calorimeter. TESS Expert. - P3021401. PHYWE Systeme GmbH & Co. HG. Alemania.

PlasticsEurope. Plásticos-Situación en 2017. Un análisis de los datos sobre producción, demanda y residuos de plásticos en Europa. www.plasticseurope.org (consulta: 26 de abril 2018).

Ramirez-Llodra, E., De Mol, B., Company, J. B., Coll, M. & Sardà, F. Effects of natural and anthropogenic processes in the distribution of marine litter in the deep Mediterranean Sea. *Prog. Oceanog.* 118, 273–287 (2013).

Statista.com. <https://www.statista.com/statistics/732167/distribution-of-polypropylene-consumption-worldwide-by-region/> (consulta: 24 de abril 2018).

UE, 2008. DIRECTIVA 2008/98/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 19 de noviembre de 2008 sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas.

Van Seville, E., Wilcox, C., Lebreton, L., Maximenko, N., Hardesty, B., van Franeker, J., Eriksen, M., Siegel, D., Galgani, F. & Law, K. 'A global inventory of small floating plastic debris.' *Environ. Res. Lett.* 10, 124006 (2015).

William D. Callister, Jr "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales". Ed. Reverté.

DOCUMENTO II

PRESUPUESTO

ÍNDICE

1- PRESUPUESTOS PARCIALES	85
1.1-REACTIVOS Y MUESTRAS	85
1.2-MATERIALES	85
1.3- EQUIPO AUXILIAR	86
1.4- MANO DE OBRA	86
2- PRESUPUESTO TOTAL.....	87

1- PRESUPUESTOS PARCIALES

El presupuesto del TFG se ha dividido en varias partidas: reactivos y muestras, materiales, equipos auxiliares y mano de obra.

Antes de desglosarlo hay que tener en cuenta diferentes aspectos:

- El IVA está incluido en todos los precios de las tablas.

- El transporte está incluido.

- Todo aquel material cuyo precio es 0 € ha sido suministrado gratuitamente por una empresa para poder realizar el trabajo.

1.1-REACTIVOS Y MUESTRAS

CONCEPTO	UNIDAD	CANTIDAD	PRECIO(€)	IMPORTE(€)
Ácido benzoico	Kg	0,8	64,80	64,80
Naftaleno	Kg	0,8	53,40	53,40
Polipropileno virgen	Kg	0,5	0,00	0,00
Bala de oxígeno	Ud	1	130,00	130,00
Agua destilada	l	25	0,63	15,75
TOTAL				263,95

1.2-MATERIALES

CONCEPTO	UNIDAD	CANTIDAD	PRECIO(€)	IMPORTE(€)
Vaso calorímetro	Ud	1	405,33	405,33
Bomba calorimétrica	Ud	1	2146,67	2146,67
Hilo ignición	Ud	1	9,20	9,20
Prensa de pellets	Ud	1	66,53	66,53
Crisol	Ud	6	9,76	58,56
Vidrio de reloj	Ud	3	2,59	7,77
Cápsula	Ud	6	4,49	26,94
Mortero	Ud	1	16,88	16,88
Espátula	Ud	1	1,73	1,73
Tubo de goma	Ud	1	1,50	1,50
Abrazaderas	Ud	2	1,53	3,05
TOTAL				2744,16

1.3- EQUIPO AUXILIAR

CONCEPTO	UNIDAD	CANTIDAD	PRECIO(€)	IMPORTE(€)
Agitador electromagnético	Ud	1	95,99	95,99
Balanza analítica SARTORIUS	Ud	1	0	0
Sargento	Ud	1	2,59	2,59
Manorreductor	Ud	1	87,03	87,03
Fuente de alimentación Llendermack DC HY3003D	Ud	1	90,97	90,97
Sensor Neoptix Reflex	Ud	1	36,95	36,95
Horno de mufla Nabertherm	Ud	1	0	0
Estufa de secado	Ud	1	0	0
TOTAL				276,58

Los equipos cuyo precio en la tabla es igual a 0 son equipos que ya estaban en el laboratorio ,por lo que ya se encuentran amortizados.

1.4- MANO DE OBRA

CONCEPTO	UNIDAD	CANTIDAD	PRECIO(€)	IMPORTE(€)
Preparación de la muestra	h	25	30,00	810,00
Puesta a punto del método	h	20	30,00	600,00
Calibración de la bomba	h	25	30,00	750,00
Ensayos con los plásticos	h	60	30,00	1800,00
Revisión bibliográfica	h	20	30,00	600,00
Redacción TFG	h	150	30,00	5100,00
TOTAL				9000,00

2-PRESUPUESTO TOTAL

A continuación se expone el presupuesto total de todo el trabajo realizado en el TFG:

CAPÍTULO	DENOMINACIÓN	TOTAL (€)
1.1	REACTIVOS Y MUESTRAS	263,95
1.2	MATERIALES	2744,16
1.3	EQUIPOS AUXILIARES	276,58
1.4	MANO DE OBRA	9000,00
TOTAL		12284,69

La suma de todos los presupuestos parciales asciende a **DOCE MIL DOS CIENTOS OCHENTA Y CUATRO CON SESENTA Y NUEVE CÉNTIMOS.**

A estos gastos se han de incluir todos los gastos generales como son el agua y la electricidad.

Presupuesto	12284,69
Gastos generales (%13)	1597,01
PRESUPUESTO TOTAL	13881,70

Asciende el presupuesto total a: **TRECE MIL OCHOCIENTOS OCHENTA Y UN EUROS CON SETENTA CÉNTIMOS.**